



Le rôle des sulfates de sodium dans l'altération des pierres du patrimoine bâti : méthodes indirectes d'identification pour l'approche expérimentale

Mélanie Denecker

► To cite this version:

Mélanie Denecker. Le rôle des sulfates de sodium dans l'altération des pierres du patrimoine bâti : méthodes indirectes d'identification pour l'approche expérimentale. Matériaux. Université de Cergy Pontoise, 2014. Français. NNT : 2014CERG0727 . tel-01164706

HAL Id: tel-01164706

<https://theses.hal.science/tel-01164706>

Submitted on 17 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET INGÉNIERIE
de l'Université de Cergy-Pontoise

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de docteur d'université
Spécialité : Sciences de la Terre - Pétrophysique expérimentale

Le rôle des sulfates de sodium dans l'altération des pierres du patrimoine bâti : méthodes indirectes d'identification pour l'approche expérimentale

par

Mélanie F. C. DENECKER

Département Géosciences et Environnement - EA 4506.

Soutenue le 20 juin 2014

Devant le jury composé de :

Dr. Ronan HEBERT	Directeur de thèse
Dr. Ann BOURGES	Co-directeur de thèse
Dr. Noushine SHAHIDZADEH	Rapporteur
Pr. Yves GERAUD	Rapporteur
Dr. Beatriz MENENDEZ	Président du jury
Dr. Eric DOEHNE	Examinateur
Dr. Jean-Philippe BIGAS	Examinateur
Dr. Jérôme WASSERMANN	Examinateur

*À mes parents,
À Olivier,*

Remerciements

Il est temps d'exprimer toute ma gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à ce travail de recherche et qui m'ont aidée ou soutenue pendant ces années.

Cette thèse a été financée par l'Université de Cergy-Pontoise (UCP), dans le cadre du projet PATRIMA (fondation des sciences du patrimoine). Elle est le fruit d'une collaboration entre le Laboratoire Géosciences et Environnement Cergy (GEC) de l'UCP et le Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH).

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse Monsieur Ronan Hébert du laboratoire GEC pour sa confiance, ses conseils, sa disponibilité tout au long de ma thèse et plus particulièrement au moment de la rédaction. J'adresse également mes remerciements à Madame Ann Bourghès du LRMH, co-directrice de cette thèse, pour avoir été présente tout au long de ce travail et pour son soutien. Je tiens aussi à exprimer ma reconnaissance à Madame Beatriz Menendez et à Monsieur Jérôme Wassermann du laboratoire GEC pour leur participation à l'encadrement de ma thèse; je remercie tout particulièrement Jérôme pour sa rigueur scientifique, ses critiques constructives, ainsi que sa disponibilité au moment de la rédaction du manuscrit.

Je remercie également les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : Monsieur Yves Géraud ("mon mentor") de l'Université de Lorraine, et Madame Noushine Shahidzadeh-Bonn de l'Université d'Amsterdam pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de ma thèse et de leur apport dans l'amélioration de ce manuscrit; Monsieur Eric Doehne du Scripps College, et Monsieur Jean-Philippe Bigas de Chryso, pour avoir accepté d'examiner mon travail; et Madame Beatriz Menendez pour avoir présidé le jury.

Ce travail a également été mené en collaboration avec le Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO) en Australie. Je remercie tout particulièrement Monsieur Lionel Esteban de m'avoir permis de venir au sein de l'équipe des ressources pétrolières et géothermiques (ARRC, Perth), et d'avoir cru en moi tout au long de ces années. Il est un exemple pour moi et aussi un ami. Je tiens également à remercier toute l'équipe, notamment Messieurs Joel Sarrou, Ben Clennell et Maxim Lebedev pour m'avoir aidée dans les montages expérimentaux durant ma présence au sein de l'équipe.

Au cours de cette thèse de nombreuses personnes ont été mises à contribution pour l'obtention des échantillons, des analyses ou encore dans le traitement des données : ROCAMAT, Mesdames Amélie Aubert, Fabienne Hubert et Monsieur Yves Géraud du laboratoire LHYGES et de l'IPGS de l'Université de Strasbourg, Mesdames Gilberte Dosseh et Leila Beouch du laboratoire LPPI de l'UCP, Messieurs Nicolas Wilkie-Chancelier et Loic Martinez du laboratoire SATIE de l'UCP, Madame Annelise Cousture du laboratoire L2MGC de l'UCP, Monsieur Didier Brissaud du LRMH, je les remercie vivement de m'avoir aidée dans mon travail de thèse.

Enfin, je remercie tous les membres de l'équipe du laboratoire GEC pour leur accueil et

leur soutien au cours de ces quatres années.

Je voudrais également remercier tous mes collègues thésards, ATER, post doc, stagiaires qui sont présents ou passés au sein du laboratoire, et qui sont avant tout mes ami(e)s avec qui j'ai partagé des moments inoubliables et sans qui, rien n'aurait pu être fait... Je tiens donc tout d'abord à remercier les "anciens" : Camille R., Nicolas, Lisa (et aussi Julien), Sandra, Alexandra, Audrey (la petite :)), Patricia, Franck (et Gaelle), Baptiste (et Aurore), Camille L., Etienne et sans oublier Mickael (qui est parti beaucoup trop tôt) pour leur soutien et pour toutes les soirées et très bons moments passés ensemble ! Je remercie également mes ami(e)s doctorants actuels : Audrey (la grande !), Jean-Baptiste (mon ex co-bureau), Thibault, Typhaine (alias Touftouf) et Nathalie. Je remercie également Johann avec qui j'ai travaillé et qui m'a beaucoup aidée. Je pense également à mes très chers collègues du groupe Patrima, Carlotta, Charlotte, Mickael et Cléo pour les réunions et les déjeuners passés ensemble !

Je tiens aussi à faire part de ma plus profonde amitié et de mes sincères remerciements à mes ami(e)s alsaciens qui m'ont soutenue par leur amitié et leur sincérité : Ludovic, Barbara, Alain, Joelle, Loic (et sa moitié Nath), Laurent (et Rox), Eric, et je pense aussi aux non alsacos : Yannick, Olivier, Florence, Anne-Sophie, Morgane et Anne.

Je ne terminerais pas ces remerciements sans adresser un immense merci à mes parents, à qui je dois tout, pour leur soutien sans faille tout au long de ces années et qui ont su être là dans les bons comme dans les mauvais moments. Je remercie aussi mes deux soeurs, Caroline et Stéphanie, ainsi que David (mon sauveur !), Léandre et ma crapule Aloïs, pour leur présence en toutes circonstances ; sans oublier ma belle-famille.

Et si ce manuscrit existe, c'est aussi en partie grâce à Olivier ; une personne exceptionnelle qui a su être là dans les moments les plus difficiles, et qui m'a soutenue par son amour, sa présence, sa joie, sa patience et aussi toutes ses bêtises... Merci à toi mon petit coeur !

Table des matières

Introduction générale	12
1 L'endommagement des roches par les sels	18
1.1 Introduction	20
1.2 L'origine des sels	20
1.3 La cristallisation des sels : description des différentes figures d'altération de la pierre	22
1.3.1 Les efflorescences	23
1.3.2 La desquamation	25
1.3.3 La désagrégation sableuse et l'alvéolisation	26
1.3.4 Les croûtes	27
1.4 Facteurs favorisant la cristallisation des sels	29
1.4.1 Les conditions environnementales	30
1.4.2 Les propriétés intrinsèques de la pierre	35
1.4.3 L'Homme	37
1.5 Les principaux mécanismes de détérioration par les sels	38
1.5.1 La pression de cristallisation	38
1.5.2 La pression d'hydratation	43
1.5.3 L'expansion volumique du cristal	44
1.6 Conclusion	44
2 Les sulfates de sodium	46
2.1 Introduction	48
2.2 Origine et utilisation	48
2.3 Les différentes phases cristallines des sulfates de sodium	49
2.3.1 Généralités et diagrammes de phases	49
2.3.2 Le processus de cristallisation	54
2.3.3 Propriétés physico-chimiques des sulfates de sodium	57
2.4 Endommagement des pierres par les sulfates de sodium	60
2.5 Conclusion	61

3	Matériaux, méthodes et développements expérimentaux	62
3.1	Introduction	64
3.2	Matériaux	64
3.2.1	Solutions salines	64
3.2.2	Le calcaire de Saint-Maximin et la pierre de Savonnières	64
3.2.3	Caractérisation des pierres	66
3.3	Protocoles expérimentaux mis en oeuvre	79
3.3.1	Protocole 1 : spectroscopie infrarouge	80
3.3.2	Protocole 2 : suivi de température et DSC	80
3.3.3	Protocole 3 : suivi de température associé au suivi acoustique	80
3.3.4	Protocole 4 : suivi de température associé aux suivis acoustiques et élec- triques	81
3.4	Méthodes et développements expérimentaux	81
3.4.1	Méthodes "classiques"	81
3.4.2	Développements expérimentaux	84
3.5	Conclusion	92
4	Résultats expérimentaux : le suivi thermique	94
4.1	Introduction	96
4.2	Cristallisation et dissolution des sels à partir de solutions salines	96
4.2.1	Mirabilite and heptahydrate characterization from infrared spectroscopy and temperature monitoring (article 1 : Proceeding)	96
4.2.2	Experimental study of the crystallization of sodium sulfate hydrates through temperature monitoring (article 2 : published in Environmental Earth Sciences)	110
4.2.3	Suivi thermique sur les solutions salines en système ouvert	136
4.3	Cristallisation et dissolution des sels dans des pierres saturées : suivi thermique sur des échantillons de calcaire en système pseudo clos et ouvert	143
4.4	Conclusion	150
5	Résultats expérimentaux : suivis des processus de cristallisation et de disso- lution par des méthodes couplées, thermiques, acoustiques et/ou électriques	152
5.1	Introduction	154
5.2	Experimental approach to detect damage in St Maximin limestone induced by sodium sulfate crystallization through monitoring of simultaneous acquisition of electrical and elastic responses (in preparation)	154
5.3	Détection des processus de cristallisation/dissolution des sels dans les pierres par suivi thermique et acoustique sous ambiance contrôlée	177
5.3.1	Suivi de température	177
5.3.2	Suivi acoustique	178

5.4 Conclusion	183
6 Discussion	186
Conclusion générale et perspectives	198
Bibliographie	204
Annexes	228
Publication Annexe	240

Introduction générale

La cristallisation des sels à l'intérieur des réseaux poreux est la source principale d'endommagement des pierres naturelles (Goudie et Viles, 1997). Ce processus est considéré comme un important mécanisme de l'érosion dans divers environnements tels que :

- les régions arides et plus particulièrement les déserts (Cooke et Smalley, 1968 ; Cooke 1981 ; Viles et Goudie, 2007), comme par exemple celui de Kadir en Iran (Beaumont, 1968 ; Jackson, 1990),
- les régions polaires, *i.e.* les vallées sèches de l'Antarctique (Wellman et Wilson, 1965 ; Miotke et Von Hodenberg, 1983),
- les régions côtières (Mottershead, 1983 ; 1989 ; Lubelli *et al.*, 2004).

Des géomorphologies similaires à celles de la Terre ont été observées sur Mars. La cristallisation des sels serait ainsi un mécanisme majeur de l'endommagement sur Mars (Malin, 1974 ; Jagoutz, 2006). L'effet des sels n'est pas seulement limité aux environnements naturels ; il est également constaté sur les pierres naturelles de construction ou autres matériaux poreux tels que la brique et le béton (Goudie et Viles, 1997 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999). Ce phénomène est connu depuis l'antiquité. En effet, Hérodote (420 av. J.-C) a reporté dans ses chroniques historiques que les sels sont exsudés à partir du sol à un point tel qu'ils affectent même les pyramides de la Vallée du Nil (Charola, 2000 ; Doehne, 2002). Ce processus, qui est sérieusement étudié depuis le XIX^{ième} siècle (De Thury, 1828) reste encore cependant mal compris. Il peut apparaître sous différentes formes (*e.g.* efflorescences, écaillage, alvéolisation, *etc.*) qui sont contrôlées par une même cause : la cristallisation des sels dans le réseau poreux d'un matériau. Selon Correns (1949), la pression de cristallisation est considérée comme étant le principal mécanisme d'endommagement par les sels. Cependant, ce mécanisme reste encore très controversé (Desarnaud *et al.*, 2013).

Ce mécanisme d'endommagement dépend de plusieurs facteurs :

- du type de sel rencontré,
- du matériau poreux : *i.e.* les propriétés du réseau poreux (porosité, distribution du volume poreux et connectivité du réseau) ; les propriétés mécaniques (*i.e.* contraintes mécaniques), thermiques (*i.e.* expansion thermique) et hydriques (*i.e.* perméabilité) ; la composition minéralogique),
- des conditions environnementales (*i.e.* température, humidité relative, vent).

Ces différents facteurs vont donc intervenir dans la durabilité des matériaux poreux (Scherer *et al.*, 2001 ; Benavente *et al.*, 2004 ; 2007 ; 2008). L'endommagement par les sels peut entraîner ensuite des changements drastiques, très souvent irréversibles, des propriétés physiques du matériau telles que :

- les propriétés électriques,
- les propriétés acoustiques,
- les propriétés de transport,
- *etc.*

Selon le type de sel, l'endommagement induit par le processus de cristallisation par les sels

peut être différent. Les sulfates contaminent majoritairement les matériaux de construction. Leurs dépôts de dioxyde de soufre (SO_2) atmosphérique sont la source de l'acide sulfurique (Steiger et Asmussen, 2008). Des conditions environnementales défavorables (*i.e.* température et humidité relative entre autre) peuvent entraîner des cycles d'altération répétés (cycles de refroidissement/chauffage, mouillage/séchage) induisant des endommagements de plus en plus apparents avec le temps.

Les sulfates de sodium (Na_2SO_4) sont admis comme étant les sels les plus destructeurs pour les matériaux poreux ; leur utilisation est fréquente dans les études sur l'endommagement des roches naturelles en laboratoire, ainsi que dans les tests de durabilité des matériaux (Price, 1975). De plus, ces sels sont présents en quantité significative dans les sols naturels et les eaux souterraines (Garrett, 2001). Cependant le rôle de ces sels demeure encore partiellement incompris en raison des nombreuses phases que présente le système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. En effet, l'altération des matériaux poreux par les sulfates de sodium ne résulte peut-être pas préférentiellement d'une phase mais plutôt de successions de transitions de phases (correspondant à un changement d'état physique). Leur étude est par conséquent très importante pour comprendre les processus de cristallisation de ces sels au sein des matériaux poreux.

Des cycles de vieillissement accéléré sont ainsi réalisés sur les pierres, suivant généralement la norme EN 12370 (1999). Ils consistent à faire un suivi de l'évolution morphologique et de la masse de la pierre au cours de cycles d'imbibition/séchage. Cet essai permet uniquement de suivre l'endommagement visuel de la pierre ; il ne nous renseigne pas sur les phases et/ou transitions de phase responsables des dégâts. Ces phases n'étant pas directement observables *in situ*, il est donc nécessaire d'utiliser des méthodes d'observations indirectes pour :

- identifier et caractériser les différentes phases (*i.e.* processus de cristallisation/dissolution),
- suivre "en continu" les processus d'endommagement liés à la formation de ces phases salines.

De nombreuses techniques expérimentales ont déjà été employées pour étudier les processus de cristallisation des sulfates de sodium dans les solutions salines et/ou dans les matériaux poreux, en laboratoire, comme par exemple :

- la microscopie électronique à balayage environnementale (Doehne, 1994 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999),
- la spectroscopie à résonance nucléaire magnétique (Rijnier, 2004 ; Hamilton *et al.*, 2008 ; Pel *et al.*, 2010 ; Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2010 ; Derluyn *et al.*, 2011 ; Saidov *et al.*, 2013),
- la diffraction RX (Hamilton *et al.*, 2008 ; Hamilton and Hall, 2008),
- la spectroscopie Raman (Hamilton and Menzies, 2010),
- la calorimétrie différentielle à balayage (DSC ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008), *etc.*

Ces méthodes sont généralement très couteuses et difficilement représentatives des analogues aux conditions *in situ*. De plus, elles ne permettent pas un suivi continu de l'endommagement par les sels dans les matériaux poreux lorsque ces derniers sont soumis à des sollicita-

tions thermiques.

L'objectif de cette thèse est d'apporter une meilleure compréhension des processus de cristallisation des sulfates de sodium jouant un rôle clef dans les endommagements générés par les sels sur de nombreux matériaux du patrimoine bâti. Plusieurs développements expérimentaux ont ainsi été mis en oeuvre, dans des conditions analogues aux conditions *in situ* afin :

- d'identifier facilement les différentes phases de sulfate de sodium, via un suivi de température, au cours de cycles de température favorables à leur formation dans le cas de l'étude de solution saline (en système clos et ouvert) et de pierres calcaires saturées par cette même solution,
- de suivre en continu l'endommagement généré par la (ou les) phase(s) responsable des dégâts, par le biais de méthodes de suivi des propriétés physiques couplées qui sont la température, la résistivité électrique et l'acoustique.

Ce travail s'articule en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente les généralités sur l'endommagement des pierres par les sels à partir de la littérature. Une description détaillée des formes d'altérations ainsi que les facteurs et les mécanismes qui les provoquent sont présentés.

Le second chapitre synthétise l'état de l'art sur les sulfates de sodium.

Le troisième chapitre présente les matériaux choisis pour les expériences en laboratoire, les méthodes ainsi que les approches expérimentales utilisées au cours de cette étude.

Le quatrième chapitre porte sur les résultats expérimentaux du suivi thermique de l'étude des processus de cristallisation/dissolution des sulfates de sodium sur des solutions salines et des pierres. Ces processus sont appréhendés lors de cycles refroidissement/chauffage sous différentes conditions environnementales. Cette étude a permis d'identifier et de caractériser les signatures thermiques de cristallisation et de dissolution des différentes phases du système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux du suivi acoustique et électrique, associés au suivi thermique, sur l'étude des processus de cristallisation/dissolution des sulfates de sodium. La même approche expérimentale que le chapitre 4 a été appliquée. Ce travail a permis d'observer des changements physiques dans les matériaux au cours des transitions de phases des sulfates de sodium.

Enfin, une discussion sur les résultats obtenus sur les solutions salines et les pierres calcaires est présentée. En conclusion générale, une synthèse des travaux est présentée où on insistera alors sur les méthodes analytiques permettant de suivre les séquences de cristallisation et/ou de dissolution des sulfates de sodium. Des perspectives sont ensuite développées.

Chapitre 1

L'endommagement des roches par les sels

1.1 Introduction

La cristallisation des sels dans les réseaux poreux des roches est l'une des causes majeures de leur détérioration (Goudie et Viles, 1997) aussi bien dans le patrimoine géologique que dans le patrimoine bâti. Au fil du temps, les pierres subissent une détérioration du fait des mécanismes physico-chimiques par l'action des sels, générant des figures d'endommagement. Les pierres les plus sensibles aux sels sont généralement celles ayant une forte porosité et une cinétique d'imbibition et d'évaporation rapides (Ruedrich et Siegesmund, 2007 ; Angeli, 2007). La pierre calcaire fait ainsi partie des roches les plus vulnérables (Cardell *et al.*, 2003). La présence de sels, sous forme solubles ou de formes hydratées, permet une action plus propice à l'endommagement. Les processus d'altération dépendent des conditions environnementales du milieu (pluie, vent, pollution atmosphérique,...) mais aussi des propriétés intrinsèques de la roche. Sur le long terme, ces altérations causent des dommages irréversibles.

L'objectif de ce chapitre est de présenter les différents types d'altérations des pierres ainsi que les facteurs et les mécanismes qui les provoquent.

1.2 L'origine des sels

Une fois dissous, les sels précipitent dans les zones d'évaporation correspondant aux surfaces d'exposition de la roche. Ils causent ainsi la formation de certaines figures d'altération. Les sels présents sur et/ou dans la roche peuvent avoir des origines diverses. Ils peuvent provenir de sources internes :

- du matériau lui-même (Bigas *et al.*, 2009),
- du mortier de jointement (Bigas *et al.*, 2009),
- des produits de restauration (Bigas *et al.*, 2009),
- de l'oxydation de la pyrite en gypse (Winkler, 1994),

et de sources externes :

- de l'eau souterraine (Charola, 2000),
- de l'eau de pluie (Charola, 2000),
- de l'eau de mer (Chabas *et al.*, 2000 ; Lubelli *et al.*, 2004),
- des sols (Price, 1996 ; Goudie et Viles, 1997),
- de la pollution atmosphérique (Camuffo *et al.*, 1982 ; Pye et Schiavon, 1989 ; Vallet *et al.*, 2006),
- des interventions d'entretien de déverglage,
- des produits d'entretien (par exemple l'eau de javel).

D'autres sources majeures externes, dérivées de l'atmosphère, peuvent être citées telles que les aérosols (Zezza et Macrì, 1995), les pluies acides, les poussières éoliennes, les vapeurs volcaniques et les émissions de gaz sous-marines ou fumeurs noirs (Goudie et Viles, 1997). Les différents sels observés dans les pierres *in situ*, ainsi que leurs origines possibles sont présentés ci-après dans la TABLE 1.1.

TABLE 1.1 – Principales origines courantes des sels solubles pouvant être présents dans la roche *in situ* (d'après Mertz, 2007)

Sels	Origines possibles
Sulfates de sodium (mirabilite, thénardite)	Ciments, mortiers au ciment, bétons, liants hydrauliques, produits lessiviels, briques, gisements salifères d'origine sédimentaire
Carbonates de sodium, de potassium	Ciments, mortiers au ciment, bétons, produits lessiviels, résidus de nettoyage chimique
Chlorure de sodium (halite)	Eau de mer, embruns, sels de déverglaçage, sel de salaison
Chlorure de potassium (sylvite)	sol, gisements salifères d'origine sédimentaire
Sulfates de calcium (gypse, anhydrite, bassanite)	Plâtre, enduits, mortiers contenant du plâtre, ciments, mortiers au ciment, SO ₂ atmosphérique, embruns, activités bactériennes, gisements salifères d'origine sédimentaire
Nitrates de sodium (Nitratine), de potassium (Nitre)	Sol, engrais, matières organiques décomposées, activités bactériennes
Sulfates de magnésium	Roches et mortiers en Mg soluble (pierre dolomitique, chaux magnésienne), gisements salifères d'origine sédimentaire
Sels doubles (Aphthitalite, glauberite, syngénite)	Origine variée en fonction des ions disponibles et des équilibres chimiques

L'eau de mer est la principale source de sels. En effet, la cristallisation des sels se manifeste plus facilement à proximité d'un environnement marin. Le matériau est contaminé par les embruns et/ou la pluie chargée en sels, ou encore par la nappe phréatique salée. La chimie des eaux de pluies varie avec la distance du front de mer. Plus on s'éloigne de la mer, plus la quantité de chlorure de sodium diminue (contrairement aux teneurs des sulfates et des carbonates). Près des côtes, le sel de mer peut contrôler la chimie des eaux de pluie (Goudie et Viles, 1997). Certains dépôts de chlorure de sodium sur les côtes ouest de l'Europe peuvent atteindre $10\text{-}20 \text{ g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ (Erikson, 1960). Shaw (1991) a démontré que les particules de sels peuvent se déplacer jusqu'à 900 km à l'intérieur des terres. Gustafsson et Franzén (1996) ont constaté ce même déplacement des sels sur plusieurs kilomètres ainsi que les dépôts des aérosols marins généralement près des zones côtières.

Diverses études réalisées sur les monuments gréseux de Salamanca en Espagne (Schleicher et Hernandez, 2010), les monuments de Saxe en Allemagne (Siedel, 2012) ou encore sur la cathédrale de Bourges en France (Vallet *et al.*, 2006), ont permis d'identifier les sources de sels formant les figures d'altérations sur les monuments. Il ressort de ces travaux que les influences environnementales jouent un rôle prépondérant dans la formation des sels. Dans les environnements urbains, les sulfates sont les sels les plus rencontrés sur les monuments. La principale source interne de soufre est le mortier (Vallet *et al.*, 2006). Ce dernier, très souvent utilisé dans la restauration du patrimoine bâti et en tant que produit de jointement, contient souvent du gypse ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les sources externes de soufre les plus fréquentes sont la pollution atmosphérique (Camuffo *et al.*, 1982) et le milieu marin (Chabas *et al.*, 2000). La composition isotopique du soufre et de l'oxygène des minéraux sulfatés peut se retrouver dans diverses sources (*e.g.* Holser et Kaplan, 1966 ; Van Grieken et Torfs, 1996 ; Fassina, 1996) qui sont :

- l'eau de mer,
- les évaporites marines et continentales,
- l'oxydation de la pyrite,
- le soufre atmosphérique.

La pollution atmosphérique joue un rôle primordial dans la dégradation des pierres. En effet, les particules de pollution, les gaz, ou encore les pluies acides, associés aux sels, peuvent engendrer des détériorations au sein de la roche. Plusieurs types de sels liés aux activités humaines (pratiques agricoles, déverglaçage) peuvent être rencontrés dans les eaux du sol provenant des ruissellements et/ou des nappes.

Les sels peuvent être produits également par les dépôts d'excréments humains et animaux qui contiennent une quantité considérable de chlorures et de nitrates (Goudie et Viles, 1997). D'après Gomez-Heras *et al.* (2004), les fientes de pigeons peuvent être une source probable de sels dans le patrimoine bâti. Leurs résultats montrent que l'accumulation de ces fientes peut contenir jusqu'à 4% de sels solubles.

1.3 La cristallisation des sels : description des différentes figures d'altération de la pierre

Cette partie est consacrée à la présentation des différentes figures d'altération des patrimoines géologiques et bâtis causées par les sels. Suivant son exposition, la pierre peut présenter des formes d'altération de natures et de morphologies différentes, provoquées par l'action des sels (Hammecker, 1993). Les détériorations du patrimoine bâti (que ce soit les pierres naturelles, les briques, et/ou les bétons) par les sels sont semblables à celles observées sur les affleurements de roches en milieu naturel. Les figures d'altération y sont identiques. Il existe cinq principales figures d'altérations qui sont les efflorescences, la desquamation, la désagrégation sableuse, l'alvéolisation et les encroûtements. Elles sont illustrées dans le glossaire ICOMOS (2008). Les

exemples d'altérations présentés ci-après s'observent dans tous les types de pierre.

1.3.1 Les efflorescences

Les efflorescences sont des amas de cristaux de sels à la surface de la pierre. Elles apparaissent sous formes de tâches blanchâtres et/ou grisâtres avec différentes morphologies (FIGURE 1.1). On peut observer des efflorescences pulvérulentes, duveteuses, ou encore pustuleuses. Elles sont le plus souvent observées dans la partie inférieure des constructions et/ou des affleurements, à la limite de la frange capillaire (la zone de transition entre la zone saturée et la zone non saturée). L'efflorescence se manifeste lorsque l'apport en sel par remontée capillaire est plus rapide que l'évaporation (Angeli, 2007). La morphologie des tâches dépend d'une part, de la nature de la pierre et de sa morphologie (*i.e.* taille des pores : Eloukabi *et al.*, 2013), d'autre part du type de sel présent. Il existe une grande diversité de sels formant des efflorescences (Perrier, 2004). Les familles des sels les plus fréquemment observées sont :

- les sulfates (Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaSO_4),
- les chlorures (NaCl , KCl),
- les carbonates (CaCO_3 , MgCO_3),
- les nitrates (KNO_3 ou salpêtre, NaNO_3).

Goudie et Viles (1997) ont recensé les efflorescences rencontrées dans le patrimoine bâti. Le sel couramment rencontré est le gypse. On trouve ensuite les sulfates de sodium, les chlorures de sodium et les carbonates de sodium. Les sels n'ont pas tous le même impact. Dans des conditions ambiantes identiques, la cristallisation des sulfates de sodium induit plus de dégâts que celle des chlorures de sodium. Les sulfates de sodium peuvent former des cristaux hydratés (Chatterji et Jensen, 1989 ; Flatt, 2002 ; Tsui *et al.*, 2003 ; Steiger, 2005 ; Steiger et Asmussen, 2008 ; Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2010) contrairement aux chlorures de sodium. Cette propriété des sulfates sera présentée plus en détails dans le chapitre 2.

La morphologie (réseau cristallin) et le mode de croissance des cristaux de sels sont contrôlés par des facteurs externes et internes (Sunagawa, 1981). Les facteurs externes sont principalement représentés par les conditions climatiques du milieu (humidité relative, température, vent,) et les facteurs internes par les propriétés intrinsèques du matériau. L'humidité relative environnante ainsi que le type de sel présent dans le matériau vont fortement influencer la croissance du cristal de sel (Zehnder et Arnold, 1989). L'efflorescence est directement liée à la remontée capillaire. Elle s'observe dans les fondations qui ne sont pas protégées par une barrière capillaire ou par une pierre non capillaire (*i.e.* meulière). La distribution des efflorescences à la surface du milieu poreux dépend fortement :

- des variations spatiales du flux d'évaporation à la surface (Veran-Tissoires *et al.*, 2012a) ;
- des hétérogénéités structurales du milieu poreux (Veran-Tissoires *et al.*, 2012b ; Eloukabi *et al.*, 2013).

Ces facteurs influent directement sur le champs de vitesse du flux de remontée capillaire dans le milieu poreux en raison de l'advection sur le transport des ions salins. Le caractère aléatoire

du champs de vitesse à l'intérieur et en surface du milieu poreux explique cette distribution des efflorescences en surface. Plusieurs expériences menées par Eloukabi *et al.* (2013) et Verant-Tissoires et Prat (2014) sur des matériaux poreux avec des tailles moyennes de pore différentes, saturés avec une solution de NaCl ont permis d'identifier deux types d'efflorescences. Ces deux types correspondent soit à des efflorescences réparties inégalement sur la surface de l'échantillon, soit à des efflorescences sous forme de croûte. Elles vont donc avoir un impact différent sur l'évaporation du milieu.

Principalement inesthétique, l'efflorescence est presque inoffensive car la cristallisation ne se fait qu'en surface. L'évaporation lente permet à la solution de migrer plus facilement vers la surface externe du matériau. Dans le cas où la cristallisation se produit à l'intérieur de la pierre, à la limite de la frange capillaire, on parle de subflorescences. Ces dernières se produisent sous l'action d'une évaporation très rapide qui ne permet donc pas le déplacement de la solution saline vers la surface de la pierre. Par conséquent, les sels cristallisent sous la surface, provoquant des pressions de cristallisations relativement importantes (Hammecker, 1993 ; Scherer, 2004 ; Cardell *et al.*, 2008). Ainsi, les endommagements induits par les subflorescences sont beaucoup plus dramatiques que ceux générés par les efflorescences (Winkler, 1994 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Price, 2000). Les sites de cristallisation des sels sont déterminés par l'équilibre dynamique entre la vitesse d'évaporation de la solution et la remontée capillaire de celle-ci (Cardell *et al.*, 2008). Pour qu'il y ait un équilibre dynamique, il suffit que ces deux derniers paramètres se compensent l'un et l'autre. Le réseau poreux de la pierre (taille des pores, forme des vides, distribution spatiale des pores,) va également influencer la localisation des cristallisations salines (*i.e.* en profondeur ou en surface).



FIGURE 1.1 – Efflorescences (tâches blanchâtres pulvérulentes) sur un mur de calcaire lutétien du site archéologique Gallo-romain de Genainville (France) ; source : M. Denecker.

1.3.2 La desquamation

La desquamation est un décollement sous forme d'écailles, ou encore de plaques parallèles à la surface de la maçonnerie (indépendamment de toute structure orientée intrinsèque au matériau ; FIGURE 1.2 et FIGURE 1.3). L'épaisseur des plaques varie du millimètre, à quelques centimètres et leurs dimensions de quelques mm^2 (desquamation en écailles) au m^2 (desquamation en plaques). Une fois la plaque détachée, la surface de la pierre est à nouveau dégagée, pulvérulente. La desquamation peut donc entraîner d'importantes pertes de matières.

Ce phénomène d'altération est principalement lié à la position du bloc, à son exposition (Fronteau, 2000) ainsi qu'à la présence de sels solubles. Il se manifeste dans les endroits soumis à des successions de périodes d'imbibition/séchage répétées où l'évaporation rapide est favorisée (pluies, vents et insulations importantes). La desquamation se développe donc préférentiellement sur des murs exposés aux intempéries et en milieux propices aux cristallisations de sels (Felix, 1985 ; Samsom-Gombert, 1993). La cristallisation des sels a lieu en sub-surface. Elle provoque la décohésion de la pierre parallèlement à sa surface d'exposition, par contrainte mécanique, entraînant par la suite le décollement de plaques superficielles. Ce dernier dépend donc de la porosité interne du matériau. La desquamation peut être imagée par des cycles : une fois la plaque détachée, la surface est à nouveau dégagée permettant ainsi de répéter le processus.



FIGURE 1.2 – Pierre tombale en grès présentant des desquamations (à droite), cimetière de la Chapelle Saint-Paul au Sud de Manhattan, New York (Etats-Unis) ; source : M. Denecker.



FIGURE 1.3 – Affleurement de granite, fortement altéré, présentant des décollements de plaques parallèlement à sa surface d'exposition, région de Pilbara, Australie occidentale ; source : M. Denecker.

1.3.3 La désagrégation sableuse et l'alvéolisation

La désagrégation sableuse est une décohésion progressive caractérisée par le détachement en surface de grains ou de cristaux, ou encore de fragments de pierres. Cette dégradation est caractéristique des pierres calcaires granulaires (FIGURE 1.4b). Il s'agit d'une érosion superficielle qui peut causer des pertes de matière considérables. On la rencontre dans des environnements humides, à l'abri des intempéries et des ruissellements d'eau sur la surface de la pierre. Cette érosion apparaît généralement à la suite d'une succession de variations thermiques (par exemple les variations diurnes) et/ou de périodes d'imbibition/séchage (Auger, 1990 ; Jeanette *et al.*, 1992 ; Paradise, 1998). Elle intervient plus ou moins rapidement lorsque les sels solubles proches de la surface cristallisent ; quand la calcite se dissout sous l'action du vent et de la pluie. Ainsi, la cristallisation des sels provoque une importante décohésion des grains. Elle induit une importante diminution de la résistance mécanique et une augmentation de la porosité en sub-surface de la pierre.

L'alvéolisation est la formation de cavités (alvéoles) par décohésion granulaire à la surface de la pierre. Les alvéoles sont de formes et de tailles variables, et peuvent être interconnectées (cf FIGURE 1.4c, FIGURE 1.5, FIGURE 1.7). Elles naissent généralement des irrégularités présentes au sein des matériaux hétérogènes fortement poreux (principalement dans les grès et les calcaires). Cette forme d'altération est une érosion différentielle et se forme préférentiellement le long des plans stratigraphiques de la pierre (Beck, 2006). L'érosion différentielle est une différenciation entre les cavités et les bords, plus durs, préservés en relief (Fronteau, 2000). Elle dépend des propriétés physiques de la pierre mais aussi de sa condition d'exposition. Ce type d'altération apparaît sur les surfaces de pierres exposées à de fortes turbulences

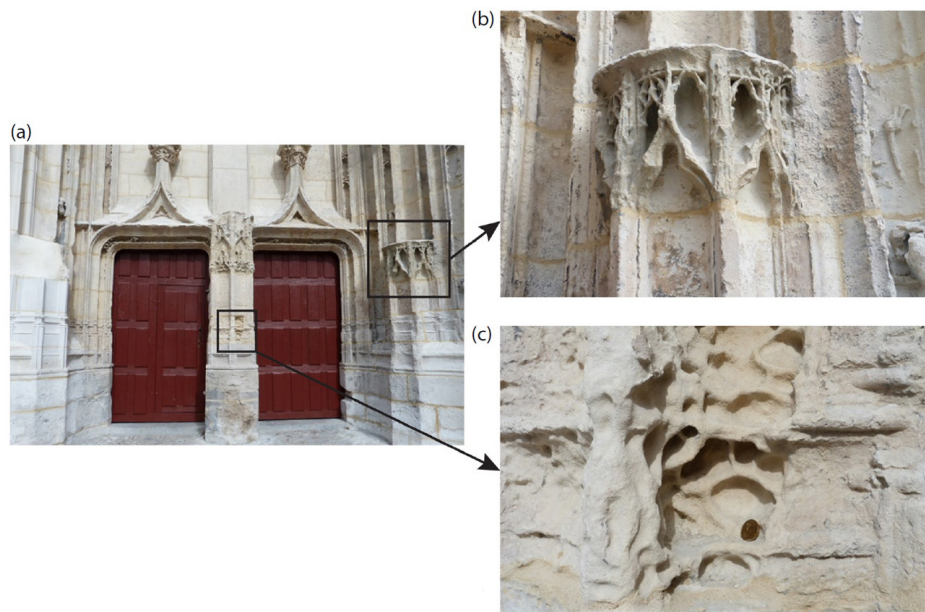


FIGURE 1.4 – Façade de l’église Saint-Léonard de Honfleur (Calvados, Basse-Normandie ; France) (a) présentant des désagrégations sableuses (b) et des alvéolisations (c) sur les pierres calcaires ; source : M. Denecker.

éoliennes (Rodriguez-Navarro *et al.*, 1999). Le vent induit une évaporation rapide et donc la cristallisation des sels en sub-surface de la pierre. Le développement des alvéoles induit une augmentation de la surface exposée, accélérant la détérioration de la pierre.

1.3.4 Les croûtes

Les croûtes sont l’accumulation parfois rapide de cristallisations et de recristallisations, à la surface des matériaux (Viles, 1990). Ce type de dépôt se développe dans des endroits abrités des eaux de pluies, où l’érosion est faible, et où il peut y avoir une évaporation des solutions chargées en sels (Fronteau, 2000). Il existe deux types de croûtes :

Les croûtes blanches :

Les croûtes blanches sont constituées de calcite recristallisée, précédemment dissoute par les eaux de ruissellement à la surface du matériau. Dans ce type de croûtes, la calcite est dominante avec peu de gypse. Une fois déposées, ces croûtes obstruent les pores à la surface du matériau. Les solutions riches en sels sont alors emprisonnées en profondeur où elles ne peuvent pas s’évaporer. Elles peuvent alors être à l’origine d’endommagements comme la desquamation, la subefflorescence, *etc.*



FIGURE 1.5 – Affleurement de calcaire alvéolisé au bord de l'océan Indien, proche de Carnavon, Australie occidentale ; source : M. Denecker.

Les croûtes noires :

Les croûtes noires ou croûtes gypseuses sont des dépôts superficiels noirs formés par l'accumulation de sels, principalement le gypse, et de particules de carbone présentes dans l'air pollué. Au contact des polluants atmosphériques, le gypse (une évaporite translucide) prend une couleur noire (FIGURE 1.6a et b, FIGURE 1.7). Le gypse est présent en grande quantité (jusqu'à 40 % ; Sansom-Gombert, 1993). Ces croûtes se développent sur des roches naturelles tout particulièrement en environnement urbain. Le processus de formation des croûtes est très étudié (Jeannette, 1981 ; Camuffo *et al.*, 1982, 1983 ; Biscontin *et al.*, 1991 ; Vergès-Belmin *et al.*, 1992 ; Ausset *et al.*, 1994, Sabbioni, 1995 ; Sabbioni *et al.*, 1998 ; Vallet *et al.*, 2006 ; Török, 2007 ; Montana *et al.*, 2008). Ce type de dépôt ne se forme que dans les zones abritées de l'impact direct des intempéries (ruissellement et pluies battantes). Elles restent tout de même exposées aux attaques des polluants atmosphériques. Ces croûtes adhèrent à la surface de la pierre tout en présentant des caractéristiques physico-chimiques différentes. Cette figure d'altération intervient à la surface de la pierre toujours en présence d'eau et de catalyseurs (Gauri et Holdren, 1981 ; Camuffo *et al.*, 1983 ; Camuffo, 1984 ; Fassina, 1988 ; Gauri *et al.*, 1989 ; Felix et Maravelaki, 1992). Vergès-Belmin *et al.* (1992) ont démontré que les encroûtements se développent suite à un apport de particules atmosphériques ainsi que de la transformation

progressive de la calcite en gypse. Cette dernière est pseudomorphosée (Vergès-Belmin, 1994) : la calcite s'altère en gypse tout en conservant sa morphologie. La cristallisation du gypse en surface entraîne des dégradations induisant une interface fragile entre le gypse et la partie externe de la pierre (Jeannette, 1997). Cette interface constitue une faiblesse mécanique où la croûte se détache périodiquement de la roche en formant une mosaïque noire et blanche (Lefevre et Ausset, 2002 ; Angeli, 2007). Selon leur morphologie et leur stade d'évolution, les croûtes peuvent se dissocier de la pierre, laissant la surface de la pierre pulvérulente (Fronteau, 2000).



(a)



(b)

FIGURE 1.6 – Sculptures du Pont Alexandre III Paris : la France moderne (1900) par Gustave Michel, Rive droite, aval (a) et le lion à l'enfant (1900) par Georges Gardet, rive droite, amont (b). Ces sculptures présentent des croûtes noires dans les zones protégées de la pluie ; source : M. Denecker.

1.4 Facteurs favorisant la cristallisation des sels

Les mécanismes d'altération par la cristallisation des sels dans le réseau poreux d'une roche sont fortement influencés, d'une part, par des facteurs externes qui sont les conditions climatiques (variations de l'hygrométrie, de la température, turbulences éoliennes) et d'autre



FIGURE 1.7 – Parement de mur de l'église Saint Pierre de Senlis (Oise, France) présentant des alvéolisations ; des croûtes noires se sont formées dans les alvéoles ; source : M. Denecker.

part, par des facteurs internes (propriétés physiques du matériau ; structure du réseau poreux, perméabilité, composition minéralogique). Ils dépendent également des caractéristiques de la solution saline présente au sein du matériau et des propriétés de croissance des sels (Ruedrich et Siegesmund, 2007). Les activités anthropiques peuvent aussi jouer un rôle dans les phénomènes d'altération.

1.4.1 Les conditions environnementales

Les conditions environnementales sont les principaux facteurs externes d'altération de la pierre par les sels. La présence d'eau associée à une grande quantité de sels dissous est nécessaire à la cristallisation des sels. Les environnements riches en sels provenant des zones côtières, évaporitiques et/ou du fait de la pollution atmosphérique, sont susceptibles d'être des zones à risque où l'altération par les sels serait plus dommageable (Goudie et Viles, 1997). Cependant, d'autres facteurs associés à l'apport en eau, favorisent la cristallisation des sels tels que les variations de température, l'effet du vent, *etc.*

L'eau

L'altération des pierres par les sels est très active en présence d'eau. Cette dernière peut provenir de différentes sources telles que la rosée, le brouillard, la pluie et l'eau du sous-sol (Goudie et Viles, 1997). Les sels peuvent pénétrer et se déplacer dans le réseau poreux de la roche uniquement lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Ils pénètrent et se déplacent dans un

matériau poreux par remontée capillaire depuis le sol, et/ou par infiltration des eaux de pluies. Ils peuvent aussi se déposer sur la surface du matériau lors du ruissellement de l'eau. La condensation d'eau en surface peut permettre la pénétration des sels à l'intérieur du matériau poreux (Camuffo, 1998). Les différentes sources d'eau impliquées dans la cristallisation des sels, sont présentées ci-après.

Les remontées capillaires

Les remontées capillaires sont une migration naturelle de l'eau du sol dans les parois d'un mur. Le déplacement de l'eau à travers un matériau poreux est dû aux forces capillaires qui poussent l'eau à migrer vers des zones où son énergie libre sera moins forte. Un certain nombre d'activités humaines (pratiques agricoles, sels de déverglaçage, *etc.*) contribuent à l'enrichissement des eaux du sous-sol en sels. Plus ou moins chargées en sels, les eaux souterraines peuvent s'introduire dans la roche par migration capillaire, depuis le sol jusqu'à quelques mètres de hauteur. La hauteur des remontées capillaires dépend essentiellement de la structure du réseau poreux du matériau et est fonction de la tension capillaire. Cette dernière dépend de la taille du rayon de pore (Washburn, 1921). La migration de l'eau dépend de la géométrie de la pierre, mais également de sa microstructure et de l'agencement de son réseau poreux (David *et al.*, 2011). En cas de mauvais drainage du sous-sol, d'une nappe phréatique subaffleurante, ou encore d'une contre-pente, de grands volumes d'eau peuvent s'accumuler à la base des monuments ou des affleurements naturels (Bigas *et al.*, 2009). On peut observer dans ces zones de remontées capillaires, par exemple, des tâches d'humidité plus ou moins sombres sur la surface de la pierre. Des croûtes salines peuvent alors apparaître en surface. Si la cristallisation des sels s'effectue en profondeur, d'autres figures d'altération, comme par exemple les desquamations et les subflorescences, peuvent se former.

Les infiltrations

Les infiltrations des eaux de pluie, par gravité, participent également à l'accumulation et/ou au déplacement des sels au sein du réseau poreux du matériau. Les sels proviennent de la pollution de l'air et des aérosols marins (Behlen *et al.*, 1997 ; Charola, 2000). Les infiltrations sont le résultat d'une augmentation et d'une imbibition lente des eaux de pluie à travers les parois d'un bâtiment. Elles peuvent provoquer les mêmes détériorations que celles observées lors des phénomènes de remontées capillaires. Dans ce type de processus, l'eau stagne généralement le long des fissures et/ou aux jonctions des matériaux. Les eaux pluviales infiltrées, chargées plus ou moins en sels, vont dissoudre la calcite contenue dans la roche calcaire et/ou dans le mortier. Les phases solubles au sein du matériau vont être alors remobilisées. Ainsi des agrégats de sels et de calcite peuvent se développer dans les zones fissurées à la surface de la roche.

Les ruissellements

Les ruissellements ou les précipitations des eaux météoriques sur la surface d'un matériau calcaire engendrent des dissolutions des carbonates. Celles-ci sont plus efficaces avec des pluies acides dues à la pollution atmosphérique (Morse et Arvidson, 2002). Les composants les plus solubles sont alors dissous par l'attaque des eaux météoriques. Les surfaces des parois sont ainsi lessivées et mises à nues. Il n'y a donc pas de dépôts à la surface de la pierre.

La nature et l'intensité des dégradations superficielles rencontrées sur le patrimoine bâti vont dépendre principalement du cheminement de l'eau sur la surface du matériau (Bigas *et al.*, 2009).

La condensation de l'eau en surface

La condensation de l'eau est le phénomène par lequel la vapeur d'eau présente dans l'air se transforme en eau liquide par le phénomène de nucléation de gouttes d'eau et de films sur la surface des plus petits pores du matériau poreux. Des dégradations d'un matériau enrichi préalablement en sels peuvent se produire lorsque la quantité de vapeur d'eau (ou humidité de l'air) dépasse 45 %. Certains facteurs font varier la teneur d'humidité de l'air à l'intérieur d'un monument comme par exemple la transpiration et la respiration des êtres humains (Wüst et Schlüchter, 2000). Ils permettent la dissolution d'une quantité de sels considérable ; en effet, un touriste peut rejeter jusqu'à 20 g de vapeur d'eau par visite (Hawass, 1995). Dans un environnement urbain pollué, les eaux de condensation provenant des brumes et des brouillards humidifient la surface de la pierre. Au contact des particules de pollutions atmosphériques, ces eaux de surface peuvent induire la cristallisation des sels (en particulier le gypse) à la surface du matériau. Des dépôts, issus du milieu urbain, sous forme de croûtes noires se mettent alors en place (Bigas *et al.*, 2009).

La présence d'eau dans la structure poreuse de la pierre va aussi influencer fortement son comportement mécanique ; quand la quantité d'eau contenue dans les pores tend à augmenter, la résistance à la compression et/ou à la traction diminue (Beck, 2006). Il peut être une cause de fragilisation, ou de possible fissuration dans la structure permettant l'infiltration des sels dissous.

Les variations de température et d'humidité relative

Des études montrent que les variations de température ont un effet sur la solubilité des sels dans la pierre (Watt et Colston, 2000 ; Rijnier, 2004). Angeli *et al.* (2010) ont démontré que la température joue un rôle déterminant dans l'altération des pierres calcaires de Saint-Maximin (de type roche fine) par les sulfates de sodium. Leur étude révèle que la température contrôle la quantité de sels dans la roche ainsi que le type d'altération qui peut apparaître. La cristallisation des sels est généralement entraînée par une variation des paramètres thermodynamiques de

l'équilibre (pression, température, *etc.*). Au cours de ces variations, des changements de phase des sels peuvent intervenir, la cristallisation dépendant tout particulièrement du climat local (Benavente *et al.*, 2011 ; Lopez-Arce *et al.*, 2009, 2011 ; Ruiz-Agudo *et al.*, 2011 ; Grossi *et al.*, 2011). Les détériorations se manifestent durant les cycles de cristallisation-dissolution des sels qui ont lieu sous des conditions thermiques et hygrométriques précises. L'humidité relative (φ) est le rapport de la pression de vapeur d'eau contenue dans l'air (P_{vap} , en mbar) sur la pression de vapeur d'eau saturante ($P_{sat}(T)$, en mbar) à la même température T (en K). Elle est le plus souvent exprimée en % et s'écrit sous la forme suivante :

$$\varphi = \frac{P_{vap}}{P_{sat}(T)} * 100 \quad (1.1)$$

L'humidité relative dépend donc de la température du milieu.

Certains sels, dits hygroscopiques, absorbent et/ou adsorbent les molécules d'eau de l'air ambiant. En absorbant une quantité d'eau suffisante, ces sels peuvent passer en solution : c'est le phénomène de déliquescence. Un sel délignesce à une certaine humidité relative. Celle-ci est d'autant plus basse que le sel est soluble. Pour la majeure partie des sels, l'humidité de déliquescence diminue lorsque la température augmente (Steiger, 2005a). Ces sels, fortement solubles, peuvent s'accumuler ; leur concentration peut être très élevée en solution. Dans des environnements très humides, les sels restés en solution induisent la formation de tâches sombres. La précipitation de ces sels, nécessitant une forte évaporation, cause l'apparition d'efflorescences et/ou subflorescences (Borrelli, 1999). Certains sels non hydratés, comme les chlorures de sodium (NaCl), vont précipiter à une humidité relative fixe indépendamment de la température. D'autres sels, hydratés, tels que les sulfates de sodium (Na_2SO_4), vont être sensibles aux variations de température et d'humidité relative de l'air (Benavente *et al.*, 2008). Ils cristallisent en dessous d'une certaine humidité. Lorsque l'air devient plus humide, ils se transforment en une phase plus hydratée. Les variations de température diurnes et saisonnières provoquent ainsi des dégradations de la pierre. Selon Grossi *et al.* (2008) la saisonnalité modifie certainement l'apparition des transitions de phases des sels et donc des dégradations.

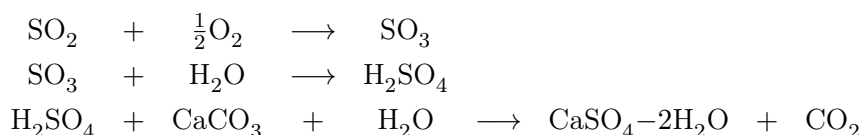
À l'échelle du minéral, les variations de température peuvent entraîner des variations de volume ; c'est le phénomène de dilatation thermique. Ce phénomène est l'expansion à pression constante du volume d'un minéral provoqué par son réchauffement. Ce changement de volume est généralement imperceptible mais peut entraîner des disjonctions entre les grains et des fissurations à plus grande échelle, engendrant l'éclatement ou la désagrégation de la pierre (Fronteau, 2000). Par exemple, la dilatation thermique d'un marbre varie de 0,001 à 0,0025 % lors d'une augmentation de température de 0 à 60°C (Winkler, 1973).

La pollution atmosphérique

La pollution atmosphérique peut se présenter sous la forme de polluants particuliers, de polluants gazeux ou encore de pluies acides. Elle est considérée comme étant une cause majeure

de dégradation des pierres. Les polluants particuliers et gazeux sont souvent d'origine anthropique (transports, industries, chauffage) mais aussi naturelle (volcanisme, *etc.*). Les particules sont principalement composées de carbone issu de la combustion du pétrole et de ses dérivés, du charbon, du bois, ou du charbon de bois. Elles sont généralement de couleur noire et se déposent sur la surface des roches où elles sont piégées dans les pores superficiels. Le dépôt des polluants influence directement les propriétés hydriques de la pierre en colmatant les pores en surface. L'accumulation de polluants rend la pierre de plus en plus imperméable à l'eau et à l'air. De plus, les polluants apportent des éléments réactifs (soufre, métaux lourds catalyseurs) induisant la sulfatation et la cristallisation des sels dissous.

Le dioxyde de soufre (SO_2) est particulièrement agressif. Il peut provenir de sources naturelles ou anthropiques. Au contact des eaux de pluie, il peut former des sulfates ou de l'acide sulfurique (H_2SO_4). Ce dernier réagit avec le substrat riche en carbonates de calcium (dans le cas d'une pierre calcaire, CaCO_3) ou avec du calcium présent dans l'atmosphère pour former du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en présence d'eau, libérant ainsi du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère. Les réactions chimiques sont résumées ci-dessous selon Rodriguez-Navarro et Sebastian (1996) :



L'intensité de ce type de phénomène dépend, d'une part des propriétés physiques de la roche, et d'autre part de la concentration en polluants atmosphériques et du type de particules présentes dans les aérosols atmosphériques (particules solides, liquides, ou les deux). Ainsi les pierres très poreuses, présentant une rugosité de surface importante sont susceptibles d'être plus facilement touchées par ce genre de dégradation.

Les pluies acides jouent également un rôle important dans l'altération des pierres naturelles. Elles ont aussi en partie pour origine la pollution atmosphérique. Les eaux de pluie sont, en effet, affectées par l'ensemble des polluants gazeux et particuliers atmosphériques. Les polluants tels que le dioxyde de soufre (SO_2) et les oxydes d'azote (NO_x) au contact de l'eau forment de l'acide sulfurique et de l'acide nitrique (acides forts) causant la dissolution des roches calcaires. De même, les oxydes de carbones (CO_x) forment des acides carboniques (acides faibles et instables) qui réagissent fortement avec les carbonates pour former des bicarbonates solubles, permettant ainsi la dissolution des pierres calcaires.

Dans les environnements urbanisés et industriels, la pollution atmosphérique reste encore une cause majeure des altérations superficielles de la pierre. Selon les conditions climatiques d'exposition de la pierre, les figures d'altération peuvent être différentes. Dans les endroits non lessivés par les eaux de pluie, l'accumulation de polluants en surface de la pierre forme des couches d'altération et/ou de dépôts. Dans le cas des zones nettoyées par les eaux, les interactions eaux de pluie/polluants augmentent les processus de dissolution des roches carbonatées.

1.4.2 Les propriétés intrinsèques de la pierre

Les propriétés intrinsèques telles que la structure de l'espace poreux et la composition minéralogique du matériau, ont un rôle important dans l'altération de la pierre par les sels. Certaines caractéristiques ont une forte influence sur la dureté et la résistance de la pierre. D'autres contrôlent le transport de la solution saline au sein du matériau poreux, ainsi que l'intensité et la morphologie de l'altération .

La composition minéralogique

Les minéraux n'ont pas la même dureté ou résistance face aux processus de dégradation des roches. En effet, une pierre riche en carbonates (un calcaire par exemple) est très facile à dissoudre si l'eau est en contact direct avec la calcite. En revanche, une pierre riche en silicates (granite,...) sera moins sensible. Le quartz, un minéral relativement résistant (dureté de 7 sur l'échelle de Mohs), se dégrade très peu sous des conditions environnementales tempérées. Par exemple, sous un climat chaud, un quartz soumis aux agents atmosphériques peut, à long terme, conduire à une érosion rapide de la roche. La couleur des minéraux peut également intervenir dans le processus d'altération des pierres. Sous l'action de la lumière, les minéraux de couleur foncée sont beaucoup plus sensibles à l'absorption de chaleur que les minéraux clairs (cf. dilatation thermique, partie 1.4.1.b). Ceci peut donc entraîner des dégradations. D'autres facteurs, comme la présence d'argiles hygroscopiques (ou gonflantes) au sein du réseau poreux de la pierre vont également aider à la détérioration du matériau.

La porosité et les propriétés de transferts

Les propriétés de l'espace poreux (la porosité totale, la distribution des rayons de pores, la forme des pores, et leur connectivité) contrôlent l'absorption et le transport des solutions dans la roche (Vos, 1976 ; Ruedrich et Siegesmund, 2007). La distribution des sels dans le réseau poreux peut dépendre des propriétés intrinsèques de celui-ci. Schaffer (1932) a été un des premiers à démontrer que les pierres comportant un large nombre de micropores sont plus sensibles à l'action des sels que celles avec une grande proportion de macropores. D'autres travaux ont révélé ce même résultat (Honeyborne et Harris, 1958 ; Fitzner et Snethlage, 1982 ; Zehnder et Arnold, 1989 ; Rossi-Manaresi et Tucci, 1991). Selon Fitzner et Snethlage (1982), la distribution de la taille des pores est très importante dans les processus d'altération saline. Un modèle de calcul des facteurs de durabilité des pierres, basé sur la distribution de la taille des pores, a permis de démontrer que les roches ayant un grand nombre de pores de rayons inférieurs à $0,5 \mu\text{m}$ (*i.e.* micro- et meso-pores) sont plus sujets à l'endommagement que d'autres (Punuru *et al.*, 1990). Selon Rodriguez-Navarro et Doehne (1999), le débit de la solution saline à travers la pierre est en partie responsable de l'augmentation des dégradations dans ce type de roche. En effet, un faible débit de solution en présence de micropores provoque la cristallisation des sels en profondeur. Par conséquent, les propriétés de transport (imbibition

capillaire, cinétique d'évaporation, perméabilité,...) d'une roche spécifique peuvent prédire sa résistance aux phénomènes d'altération par les sels (Honeyborne et Harris, 1958 ; Everett, 1961). Elles sont contrôlées par la taille des grains et les propriétés du réseau poreux. L'équation de Laplace et Washburn (Gueguen et Palciauskas, 1992 ; Géraud et Gaviglio, 2000) illustre le fait que la pression capillaire P_{cap} peut être reliée au rayon d'accès de pore par la relation suivante :

$$P_{cap} = \frac{2\sigma \cos \Theta}{r} \quad (1.2)$$

où

- σ (en J.m^{-2}) est la tension de surface du liquide,
- Θ (en $^{\circ}\text{C}$) est l'angle de contact entre le liquide et la paroi du pore,
- r (en m) est le rayon de la paroi du pore.

Durant le processus d'évaporation, la solution saturée située dans les macropores va être absorbée via les micropores, où elle va ensuite se concentrer. La cristallisation prend alors place dans les micropores, et non dans les macropores. Ces derniers agissent comme des réservoirs fournissant la solution pour les plus petits pores, où des taux élevés de sursaturation peuvent être atteints (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Tiller, 1991) ; générant ainsi de fortes pressions de cristallisation (Correns, 1949 ; voir 1.5 ci-après).

L'action des sels est plus forte lorsque l'eau s'évapore rapidement depuis l'intérieur du matériau. La cristallisation des sels s'effectue alors sous la surface créant ainsi des desquamations et/ou des subflorescences.

Les contraintes

Des contraintes internes dans la pierre apparaissent lorsque celle-ci est soumise à des forces extérieures. Elles ne provoquent pas l'altération en soit, mais donnent plutôt à la pierre une apparence hétérogène. L'alvéolisation en est le meilleur exemple : les zones les plus tendres sont plus susceptibles à des pertes de matières, tandis que les zones plus résistantes ne sont pas modifiées (cf. partie 1.3.3). Cette hétérogénéité se développe principalement durant les processus d'altération (Angeli, 2007).

Cependant, les contrastes de contrainte peuvent aussi déclencher l'altération. Dans le cas du bâti, les soubassements sont en général plus résistants que le reste de la construction ; ils possèdent une plus forte dureté superficielle et une faible porosité. Les pierres peuvent comprendre des discontinuités constituant, sous l'effet des surcharges locales et/ou de l'instabilité de la construction, des plans de faiblesse permettant la propagation de fissures. Les solutions salines peuvent s'infiltrer par remontée capillaire dans ces joints, ou plans de faiblesse et induirent un endommagement du bâti.

1.4.3 L'Homme

L'Homme peut également jouer un rôle dans l'altération du patrimoine bâti. Son intervention peut être liée à un manque d'entretien, à des traitements inadaptés, ou encore à une fréquentation excessive par les touristes. L'Homme va avoir également une influence sur l'agencement de la construction et/ou de la restauration du bâti. Certaines de ses interventions sont résumées ci-dessous.

Problèmes de compatibilité des matériaux

Dans le cas du patrimoine bâti, il existe des problèmes de compatibilité des matériaux, tout particulièrement entre les pierres, et également entre les pierres et les mortiers de jointement. L'altération peut être fatale pour un des deux types de roches s'ils sont mal choisis (Beck, 2006 ; FIGURE 1.8). L'endommagement qui s'ensuit provient principalement de l'incompatibilité des propriétés hydriques des deux pierres. La remontée capillaire peut être plus rapide dans un type de pierre que dans l'autre, provoquant une accumulation de la solution dans la pierre la plus capillaire. Le problème est le même dans le cas de la compatibilité entre les pierres et les mortiers. Suivant le type de pierre utilisé, le mortier peut être soit une barrière étanche, soit un réservoir potentiel pour la solution saline (Bigas *et al.*, 2009).



FIGURE 1.8 – Incompatibilité de deux matériaux gréseux au sein de la Cathédrale de Strasbourg (France). Le grès blanc, situé au niveau du sous-bassement, est fortement altéré contrairement au grès rose ; source : M. Denecker.

Orientation des blocs de pierre

La position des blocs a une forte influence sur les propriétés mécaniques de la pierre (Gatelier *et al.*, 2002). En effet, la pierre doit être placée en respectant son litage. Ce dernier est toujours censé être perpendiculaire à la direction de charge de la construction afin que les propriétés mécaniques soient les plus optimales possibles. Si la pierre est posée de telle sorte que son litage est parallèle à la charge, sa résistance mécanique diminue. De même, les remontées capillaires seront plus avantagées permettant le transport des solutions salines plus en profondeur. Ceci peut ainsi favoriser, par exemple, des desquamations par l'action de sels.

Usage du Patrimoine

Selon Wüst et Schlüchter (2000), les variations d'humidité provenant en partie de la transpiration et la respiration des êtres humains, peuvent favoriser la cristallisation des sels. Le système de ventilation, ou de climatisation à l'intérieur d'un monument peut provoquer une forte augmentation de l'évaporation (Wüst et Schlüchter, 2000) et ainsi intensifier l'effet destructif des sels. Les touristes sont responsables des variations de température et d'humidité au sein d'un monument ce qui peut contribuer à provoquer des cycles de dissolution/cristallisation des sels. Cet effet est très bien observé au sein des tombes et pyramides de Thèbes (Égypte) (McDonald, 1996 ; Wüst et Schlüchter, 2000).

Les figures d'altération dépendent de plusieurs paramètres qui sont les conditions climatiques du milieu, les propriétés intrinsèques de la pierre, l'intervention de l'Homme, et les propriétés du sel et/ou de la solution saline (les conditions de stabilité, la viscosité de la solution,...). Ces altérations sont régies par divers mécanismes de dégradations présentés dans le sous-chapitre suivant.

1.5 Les principaux mécanismes de détérioration par les sels

1.5.1 La pression de cristallisation

La pression de cristallisation est considérée comme étant le mécanisme le plus important de détérioration des pierres. L'étude du processus d'endommagement par les sels a débuté depuis plus de 150 ans (De Thury, 1828 ; Turner, 1833).

Principes et expérimentations

Si un cristal de sel précipite dans un pore confiné, des pressions de cristallisation sont générées induisant un endommagement dans la roche. Ce phénomène est schématisé dans la FIGURE 1.9. L'intensité et la morphologie de cet endommagement sont contrôlées par :

- les caractéristiques du réseau cristallin du sel précipité (Zehnder et Arnold, 1989 ; Obika *et al.*, 1989),

- la sursaturation de la solution saline,
- le site de précipitation,
- la tension superficielle à l'interface cristal/solution,
- la vitesse de croissance du cristal,
- la réponse mécanique de la roche encaissante (Noiriel *et al.*, 2010).

Les propriétés du réseau cristallin du sel dépendent de la sursaturation de la solution. Celle-ci est contrôlée par la concentration initiale de la solution et des paramètres physiques/environnementaux (température, humidité relative, évaporation, rugosité du substrat) ; (Sunagawa, 1981 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Rodriguez-Navarro *et al.*, 2000, Lopez-Arce et Doehne, 2006). Sekine *et al.* (2011) ont récemment mesuré les contraintes exercées par la pression de cristallisation de cristaux de halite dans des canaux microfluidiques. Ils ont observé que la croissance cristalline de la halite peut être fortement affectée par l'énergie de surface et ont montré que la contrainte enregistrée le long de la paroi des pores pouvait être très variable. Cette variation de contrainte est également observable dans le cas de rebords de croissance. Ces rebords sont formés suite à une croissance asymétrique dans le gradient de concentration parallèle à la surface du cristal confiné, présentant ainsi une forte rugosité à l'échelle micrométrique (Royne *et al.*, 2012).

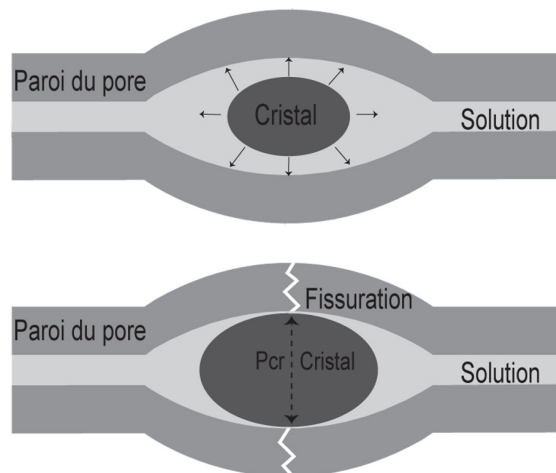


FIGURE 1.9 – Représentation schématique du mécanisme de pression de cristallisation : le cristal de sel croît à partir de la solution saline sursaturée, jusqu'au niveau de la paroi, créant des pressions de cristallisation (P_{cr}) de part et d'autre du pore, pour ensuite générer des fissures.

A partir de travaux expérimentaux sur 20 sels différents, Lavalley (1853) a été le premier à démontrer que la croissance des cristaux exerce une force de pression. Il a constaté que lorsque la solution se concentre par évaporation, le cristal croît. D'autres études expérimentales similaires à Lavalley (1853) ont été réalisées par Taber (1916) en utilisant un cristal d'alun de chrome ($KCr(SO_4)_2 \cdot H_2O$). Il a observé que toutes les faces du cristal croissent dans toutes les directions de l'espace. Ainsi un cristal peut croître sous son propre poids (*i.e.* de part la face inférieure) et exercer une force durant sa croissance (Lavalley, 1853 ; Taber, 1916).

Becker et Day (1905) ont été les premiers à réaliser des expériences sur différents cristaux de sels (l'alun de potassium $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; le sulfate de cuivre $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; le ferrocyanure de potassium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et le nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) sous contraintes. Leurs résultats révèlent qu'avec l'évaporation de la solution, les cristaux de sels peuvent croître dans la direction de la contrainte. Ainsi, la charge s'est soulevée de quelques centièmes de millimètre à 0,5 millimètre en fonction de l'importance de la charge appliquée. D'autres études expérimentales sont venues par la suite conforter ces observations (Becker et Day, 1916 ; Taber, 1916, 1917 ; Correns, 1926 ; Correns et Steinborn, 1939). Ainsi les faces contraintes d'un cristal peuvent croître au détriment des faces non contraintes. La croissance du cristal ne s'effectue qu'en présence d'un film de solution sursaturée, en contact permanent avec le cristal (Becker et Day, 1905 ; Taber, 1916 ; voir aussi Weyl, 1959). L'épaisseur de ce film peut varier de plusieurs nanomètres (Renard et Ortoleva, 1997 ; Dysthe *et al.*, 2002 ; Alcantar *et al.*, 2003) ; il permet la diffusion des ions moteur de la croissance du cristal.

Théories sur la pression de cristallisation

Plusieurs théories sur le mécanisme de pression de cristallisation ont été proposées pour expliquer l'endommagement des pierres par les sels. L'altération par les sels serait due à une pression exercée contre les parois d'un pore confiné (Correns, 1949), durant le processus de cristallisation du sel.

La pression de cristallisation selon Correns (1949)

Correns (1926, 1949) puis Correns et Steinborn (1939) proposent une équation thermodynamique permettant de quantifier la pression de cristallisation. Cette équation relie la pression maximale induite par la cristallisation d'un sel au degré de sursaturation de la solution dans laquelle le cristal croît. La pression de cristallisation s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta P = \frac{RT}{V_S} \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) \quad (1.3)$$

où

- $\Delta P = P_C - P_A$ est la pression de cristallisation, avec P_A (en Pa) la pression ambiante et P_C (en Pa) la pression sur la face contrainte du cristal,
- R (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) la constante des gaz parfaits ($= 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$),
- T (en K) la température,
- V_S (en $\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) le volume molaire du cristal de sel,
- C/C_0 le rapport entre la concentration de sursaturation de la solution et la concentration d'équilibre du cristal dans la solution à la pression ambiante (en mol.m^{-3}).

À partir de cette expression, Winkler et Singer (1972) ont calculé la pression de cristallisation exercée par différents sels durant leur croissance. Ils concluent que, dans des conditions de sursaturation élevée, la pression de cristallisation calculée peut être nettement supérieure

à la résistance en tension de certaines pierres poreuses. Selon Muttoni et Croset (2004), la dégradation de la pierre se produit uniquement quand la pression de cristallisation du sel est supérieure à la résistance en traction des matériaux. Cependant Düttlinger et Knöfel (1991) ont démontré que l'équation 1.3 n'est valide que pour des rapports de sursaturation faibles où la pression de cristallisation n'est pas assez forte pour dégrader une pierre. Effectivement, lorsque la pression augmente, la solubilité augmente et par conséquent, le rapport de sursaturation diminue (principe de Le Chatelier). Les valeurs du taux de sursaturation des solutions salines pour détériorer des matériaux font que l'expression de Correns et Steinborn (1939) et Correns (1949) est souvent remise en cause (Snethlage et Wendler, 1997 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Fletcher et Merino, 2001 ; Steiger, 2005a). Par exemple, la halite développerait une pression de cristallisation de 0,23 MPa quand le degré de sursaturation de la solution saline serait de 10 (Winkler et Singer, 1972). De ce fait, les valeurs de sursaturation des solutions ne sont pas assez importantes pour obtenir une pression nécessaire pour détériorer les pierres (Winkler et Singer, 1972 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999). De plus, cette expression n'est valide que pour des cristaux monomoléculaires dans des solutions idéales et diluées. En effet, on parle de solution idéale lorsque les concentrations ne sont pas exprimées sous forme d'activité. De même, cette équation s'applique uniquement aux phases anhydres car le nombre de molécules d'eau n'est pas comptabilisé. Plusieurs paramètres importants ne sont pas pris en compte comme :

- le nombre d'ions dans le cristal (Flatt *et al.*, 2007),
- le nombre de molécules d'eau pour les phases hydratées, (Flatt *et al.*, 2007 ; Desarnaud, 2009),
- la non idéalité des solutions sursaturées (Flatt *et al.*, 2007),
- le type de sel (Flatt *et al.*, 2007),
- les propriétés de tensions interfaciales du système cristal/solution/paroi du pore (Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2008).

Par conséquent, certains auteurs ont donc proposé des équations de Correns modifiées pour une solution idéale en incluant les activités de l'eau et des ions présents dans la solution saline (Buil, 1983 ; Chatterji et Thaulow, 1997 ; Benavente *et al.*, 1999 ; Scherer, 2000 ; Flatt, 2002 ; Steiger, 2005b).

La pression de cristallisation selon Wellman et Wilson (1965, 1968)

Wellman et Wilson (1965) ont adopté une autre approche expérimentale pour caractériser la pression de cristallisation d'un cristal. Leur étude thermodynamique, permettant de calculer la pression de cristallisation d'un sel, est basée sur le modèle théorique de solidification de l'eau, développé par Everett (1961). Dans leur modèle, Wellman et Wilson (1965) considèrent que l'énergie libre d'un cristal croît avec sa surface. Dans le cas d'une cristallisation d'un sel, l'enthalpie libre du système tend à diminuer. L'énergie libre des interfaces du sel doit donc aussi diminuer. Le travail requis pour la croissance de l'une des faces du cristal de sel est égale

à $(P_l - P_s)dV$. Ce travail est égale au travail nécessaire pour augmenter sa surface qui est σdA .

$$P_l - P_s = \sigma \left(\frac{dA}{dV} \right) \quad (1.4)$$

avec

- P_l (en Pa) la pression dans le liquide,
- P_s (en Pa) la pression dans le cristal ,
- dA (en m^2) la variation de surface,
- dV (en m^3) la variation de volume du cristal,
- σ (en $N.m^{-1}$) la tension superficielle entre la solution et le cristal.

Les cristallisations se produisent dans les grands pores, où la solution est fournie par les pores plus petits. Enfin, en considérant un réseau poreux composé de larges pores de rayons R (en m) connectés à de plus petits pores de rayons r (en m), la pression de cristallisation s'écrit (Wellman et Wilson, 1968 ; Putnis et Mauthe, 2001) :

$$\Delta P = 2\sigma \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) \quad (1.5)$$

Les théories récentes

Les deux théories précédentes (Wellman et Wilson, 1968 ; Correns, 1949) ont ainsi établi les bases des réflexions sur les études qui ont suivies. Par la suite, plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour expliquer la dégradation des pierres par la cristallisation des sels (Benavente *et al.*, 1999 ; Scherer, 1999 ; Flatt, 2002 ; Steiger, 2005a ; Scherer, 2004 ; Coussy, 2006). L'un d'eux est basé sur la pression de cristallisation exercée par un cristal en situation d'équilibre avec les conditions environnementales (Scherer, 1999 ; Flatt, 2002). La pression maximale peut être atteinte uniquement dans les petits pores : inférieurs à 10-50 nm (Scherer, 2004) ou inférieurs à 4 nm (cas du NaCl : Flatt, 2002 ; Rijnier *et al.*, 2004), qui ne sont pas très représentatif des pierres de construction comme la brique et le mortier. De ce fait, Scherer (2004) a développé un modèle, basé sur le modèle d'Everett (1961), dans des situations de non équilibre pour le cristal permettant le développement de pressions importantes dans de plus grands pores. La situation de non équilibre est un système où la solution interstitielle est piégée. Dans un système sans équilibre, la pression de cristallisation est contrôlée par les cinétiques d'évaporation, de refroidissement, ou encore par la disponibilité de la face cristalline non contrainte et la vitesse de croissance de cette face (Steiger, 2005b). De fortes pressions peuvent être générées durant des processus d'évaporation et/ou de refroidissement rapides (Steiger, 2005b). L'irrégularité de la géométrie des pores doit donc jouer un rôle sur l'agencement de l'endommagement.

Les travaux expérimentaux de Desarnaud (2009) et Desarnaud *et al.* (2013b) sur des cristaux de KCl ont permis de mettre en évidence la dissolution sous contrainte des cristaux, même dans des conditions idéales de sursaturation. De même, la mise sous contrainte des cristaux de halite induit une dissolution préférentielle de ces derniers (Bosworth, 1981). D'après les théories récentes, les sels pénètrent dans le réseau poreux sous forme dissoute. Selon les conditions

climatiques du milieu (variations de température, de l'humidité relative,...), les sels cristallisent et croissent jusqu'à atteindre la paroi du pore. Ils exercent ainsi des pressions sur cette dernière. D'après Desarnaud (2009), il est improbable que les cristaux de KCl puissent engendrer des pressions de cristallisation dans le réseau poreux d'un matériau. Ainsi, l'équation de Correns (1949), ses formes modifiées (Flatt, 2002; Steiger, 2005a) et les modèles théoriques récents ne justifieraient pas la réalité expérimentale (Desarnaud, 2009). Néanmoins, selon Desarnaud (2009), d'autres mécanismes pourraient expliquer les dégradations observées par le KCl tels que l'expansion thermique différentielle et/ou l'expansion hydrique différentielle.

1.5.2 La pression d'hydratation

La pression d'hydratation est le second phénomène longtemps considéré comme responsable de la détérioration des pierres par les sels. Mortensen a introduit la notion de pression d'hydratation dans les processus d'altération par les sels, en 1933. Il constate que sous un climat désertique, les endommagements sont causés par la cristallisation des sels. Il évoque ainsi le fait que les sels précipitent par évaporation de la solution saline; les sels occupant alors un volume nettement plus petit que le volume de la solution originelle. Cet auteur conclut alors que la pression exercée durant l'augmentation du volume, provient de l'hydratation du sel. La pression d'hydratation est alors attribuée à la transition de la phase anhydre A vers la phase hydrate H; la pression d'hydratation s'exprimant de la manière suivante :

$$P = \left(\frac{nRT}{V_H - V_A} \right) \ln\left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1.6)$$

où

- n est le nombre de moles gagnées lors du processus d'hydratation,
- R (en $J.K^{-1}.mol^{-1}$) la constante des gaz parfaits ($= 8,314 J.K^{-1}.mol^{-1}$),
- T (en K) la température,
- V_H et V_A (en $m^3.mol^{-1}$) les volumes molaires respectifs du cristal de sel hydraté et anhydre,
- P et P_0 (en Pa) les pressions respectives à la température T et du sel hydraté.

Dans le cas des sulfates de sodium, les travaux de Rodriguez-Navarro *et al.* (2000) ont démontré que la transition de phase thénardite/mirabilite s'effectue lorsque la thénardite se dissout causant une sursaturation vis-à-vis de la mirabilite qui cristallise ensuite. Ils concluent alors que la transition de phase d'une phase anhydre vers une phase hydratée passe obligatoirement par une étape de dissolution (ou solution). Ceci n'explique cependant pas les dommages liés à la précipitation des chlorures de sodium (Winkler et Singer, 1972).

D'autres études expérimentales révèlent que la pression d'hydratation combinée à la pression de cristallisation ne génère pas de contraintes plus fortes que la pression de cristallisation seule (Sperling et Cooke, 1985; Duttlinger et Knöfel, 1991). Des expériences plus récentes sur l'hydratation des sulfates de sodium (Charola et Weber, 1992; Duttlinger et Knöfel, 1991; Doehne, 1994) ont permis de mettre en évidence une autre hypothèse, qui a

été confirmée plus tard par Rodriguez-Navarro et Doehne (1999) avec des études au MEB environnemental : l'endommagement potentiel peut être aussi contrôlé par les réactions de dissolution/recristallisation des sels.

1.5.3 L'expansion volumique du cristal

Les matériaux poreux et les sels réagissent différemment aux variations de température et d'humidité relative. Lorsqu'une pierre est soumise à une imbibition d'une solution saline saturée, elle se dilate d'avantage. Ce phénomène a été observé par Snethlage et Wendler (1997) avec une solution saturée de gypse. L'expansion volumique mesurée serait due à la cristallisation des sels au sein du réseau poreux. L'expansion peut être non réversible lors de cycles d'imbibition-séchage avec cette même solution saline. Selon Skinner (1966) et Cooke et Smalley (1968), lorsque les matériaux contaminés par une solution saline sont soumis à des variations de température, la cristallisation des sels peut provoquer un état de contraintes. Dans des environnements désertiques, les variations de température peuvent être brutales. La différence de dilatation thermique entre le sel et le matériau poreux peut être aussi une des causes d'endommagement (Cooke et Smalley, 1968). Ainsi l'expansion volumique du NaCl est de 0,9 % contre 0,3 % pour le granite et la calcite sous des variations de température de 0 à 100°C (Goudies et Viles, 1997). D'autres facteurs peuvent agir sur l'expansion volumique du cristal tels que :

- les transitions de phase d'un sel, qui sont représentées par les processus de cristallisation-dissolution, généralement accompagnées de réactions endo- ou exo-thermiques (ces variations de température ne sont jamais prises en compte) ;
- les répétitions de cycles absorption-désorption d'eau par les sels qui peuvent aussi induire un endommagement.

Ces cycles s'accompagnent généralement d'un changement de volume qui est la dilatation hydrique (Pühringer, 1983, 1985) : les cristaux tapissent les parois auxquelles ils adhèrent. Des changements de volume de leur structure cristalline entraîneraient des contraintes au sein du matériau poreux.

Ainsi plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'endommagement lié à la cristallisation de sels. Bien que ces phénomènes soient considérés comme des mécanismes d'endommagement pertinents, le mécanisme de pression de cristallisation reste tout de même le plus étudié et le plus fréquemment proposé.

1.6 Conclusion

L'altération par les sels est le processus physico-chimique le plus destructeur pour les pierres naturelles. Les figures d'endommagement rencontrées, traduisent différents types d'altération que sont les efflorescences, la desquamation, la désagrégation sableuse et l'alvéolisation, et les encroûtements (croûtes noires et blanches). Les conditions environnementales du milieu

(température, humidité du milieu, vent, pollution atmosphérique, *etc.*) ont une forte influence sur le processus d'altération. L'altération dépend essentiellement de l'eau, sous ses différentes formes (vapeur d'eau, eau liquide). Elle permet aux sels de se déplacer à travers le matériau poreux. Quant aux variations de température, elles permettent et conditionnent l'évaporation. Ainsi les sels cristallisent soit en surface, soit en profondeur, selon la vitesse de l'évaporation. L'intensité et la morphologie de l'altération, ainsi que le transport de la solution saline au sein de la pierre, dépendent des propriétés intrinsèques du matériau (principalement la structure du réseau poreux). L'intervention directe de l'Homme (transpiration, respiration, *etc.*) peut aussi avoir un effet néfaste sur les édifices. Les mécanismes de dégradation sont nombreux mais la pression de cristallisation est la plus souvent considérée comme cause de l'endommagement.

Dans le but de mieux appréhender le phénomène de cristallisation des sels dans la structure poreuse de la pierre, la caractérisation préalable des sels, plus particulièrement celle des sulfates de sodium, est donc utile et nécessaire.

Chapitre 2

Les sulfates de sodium

2.1 Introduction

Les sulfates de sodium sont considérés comme les sels les plus destructeurs dans les matériaux poreux (Chatterji et Jensen, 1989 ; Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999). Ils peuvent être présents en quantités significatives dans les sols et les eaux souterraines (Garrett, 2001). Ils sont couramment utilisés dans les études expérimentales sur l'altération des pierres naturelles ainsi que dans les tests de durabilité des matériaux (Price, 1975). Des tests de vieillissement accéléré sont alors réalisés sur les pierres, en incluant les facteurs d'altération les plus importants, dans le but de mieux appréhender le comportement de la pierre soumise à l'altération par les sels (Price, 1978 ; Niesel, 1981 ; Sperling et Cooke, 1985).

L'objectif de ce chapitre est de donner un aperçu général des connaissances actuelles sur la cristallisation des sulfates de sodium, en particulier sous des conditions environnementales ambiantes.

2.2 Origine et utilisation

Les sulfates de sodium sont les sels d'origine naturelle les plus couramment rencontrés après le chlorure de sodium (Garrett, 2001 ; Warren, 2010). Les phases minérales les plus fréquentes sont la thénardite (phase anhydre ; Na_2SO_4) et la mirabilite (phase hydratée ; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). Il existe également des phases issues de mélanges, telles que la glaubérite ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$), l'astrakanite ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) et la burkeite ($2 \text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3$). Les sulfates de sodium - sels très solubles dans l'eau - peuvent précipiter et former des dépôts évaporitiques massifs. Ces derniers se développent très souvent dans des environnements continentaux, comme dans des environnements lacustres, ou dans des bassins partiellement confinés. Les apports en ions sulfate et sodium se font par le biais des eaux souterraines et/ou de ruissellements qui ont préalablement traversé des lithologies riches en ces éléments mobiles (Warren, 2010). Les principales lithologies rencontrées sont :

- les roches volcaniques de type andésitique (Risacher et Alonso, 2001 ; Warren, 2010) ;
- les roches sédimentaires fluvio-glaciaires riches en pyrite (de formule chimique FeS_2 ; Last et Ginn, 2005) ;

Les évaporites lacustres peuvent également dériver du recyclage (dissolution + reprécipitation) d'anciennes évaporites marines qui ont été soulevées lors d'orogénèses. Ce dernier type de formation est très bien illustré dans le cas du bassin de l'Èbre en Espagne (Salvany *et al.*, 2007 ; Gutiérrez *et al.*, 2008).

La précipitation des sulfates de sodium se fait généralement dans des dépressions lacustres sous un climat aride où l'évaporation est relativement importante. Elle va dépendre essentiellement de la température et des précipitations météoriques. Les chutes naturelles de température sont suffisantes pour faire précipiter la mirabilite à partir de la saumure. Ce refroidissement peut être dû à la transition saisonnière automne-hiver et/ou à la variation de température diurne en été en haute altitude. Ces précipitations sont très bien observées dans les lacs salés

des grandes plaines du nord de l'ouest du Canada, dans quelques lacs de haute altitude dans les Andes ou encore dans la baie Kara-Bogaz de la mer Caspienne (Warren, 2006, 2010). Dès que la température augmente (*i.e.* transition hiver-printemps, transition nuit/jour), la mirabilite se dissout dans l'eau. De plus, sous un climat plus chaud et sec, la thénardite et/ou la glaubérite auront tendance à précipiter plus facilement. Ces deux phases sont très bien observées dans le cas du bassin de l'Èbre (Salvany *et al.*, 2007).

En dehors du contexte géologique, le terme "sel de Glauber" peut porter à confusion. En effet, cette désignation se réfère généralement à la mirabilite plutôt qu'à la glaubérite. La mirabilite a été découverte pour la première fois en 1658 par Johann Rudolf Glauber (Bohm, 1985). Son appellation provient du Latin *sal mirabilis* (sel miraculeux) à cause de ses propriétés médicinales (Szyda, 1994 ; Westfall, 1995 ; Warren, 2006). La thénardite qui est la phase anhydre des sulfates de sodium, a été découverte en 1818 par Louis Jacques Thénard, un chimiste français. La production de sulfates de sodium est assurée à partir des gisements naturels (*i.e.* lacs salés du Canada, baie Kara-Bogaz de la mer Caspienne ; Warren, 2010) mais aussi à partir de procédés de l'industrie chimique (Perrin et Scharff, 1993). Le Mexique et l'Espagne sont les principaux producteurs de sulfates de sodium naturels (avec chacun $\sim 500\,000$ tonnes ; Warren, 2006). Les sulfates de sodium sont principalement utilisés dans la fabrication de détergents en tant que fluidifiant et d'antimottant. Il est également utilisé dans de nombreuses applications pour la teinture des textiles mais aussi dans l'industrie du papier et du verre (Perrin et Scharff, 1993). Enfin, la mirabilite a été étudiée comme matériau de stockage de chaleur du fait de ses propriétés calorifiques (Telkes, 1952, 1953 ; Marliacy *et al.*, 2000).

Malgré leur utilisation généralisée, le rôle des sulfates de sodium dans l'altération des matériaux poreux reste encore mal connu à cause des nombreuses phases que contient le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-}10\text{H}_2\text{O}$. Son étude est principalement basée sur son effet destructeur. Son comportement de cristallisation à différentes températures fait que la solubilité des sulfates de sodium dans l'eau augmente non linéairement en fonction de la température (FIGURE 2.1). De nombreuses études sur les sulfates de sodium ont ainsi été publiées aussi bien sur leurs propriétés chimiques (Loewel, 1850 ; De Coppet, 1901 ; Hartley *et al.*, 1908 ; Bohm, 1985 ; Szyda, 1994 ; Westfall, 1995) que sur leurs modes d'endommagement des pierres (Schaffer, 1972 ; Goudie et Viles, 1997).

2.3 Les différentes phases cristallines des sulfates de sodium

2.3.1 Généralités et diagrammes de phases

Les sulfates de sodium anhydres se présentent sous 5 phases polymorphes (nommées de I à V) dont certaines sont stables à haute température (Brodale et Giauque, 1972 ; Bobade *et al.*, 2009). Parmi ces polymorphes, 4 d'entre eux ont une structure cristalline connue (Rasmussen *et al.*, 1996). La phase V (Na_2SO_4) est plus généralement connue sous le nom de thénardite

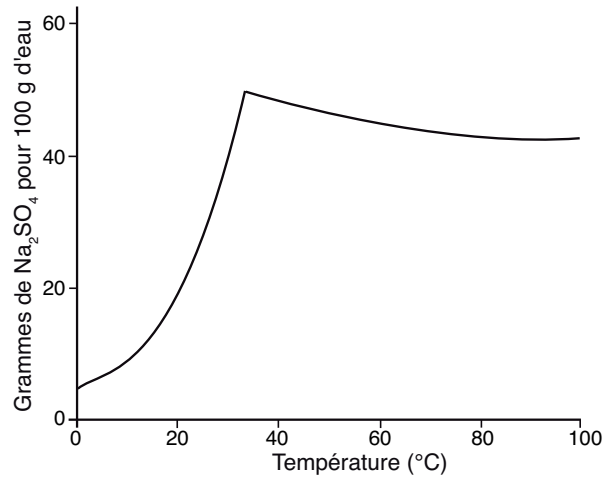


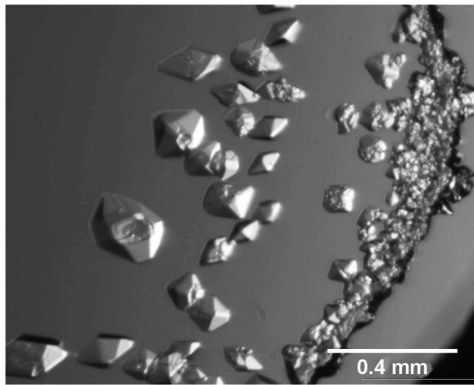
FIGURE 2.1 – Solubilité du sulfate de sodium dans l'eau en fonction de la température (d'après Genkinger et Putnis, 2007)

(thn). Elle apparaît sous un environnement sec, à des humidités relatives inférieures à 50 % et à une température supérieure à 32,4 °C. La phase III (Na_2SO_4), qui est métastable, est couramment observée lors de l'évaporation d'une solution de sulfate de sodium (Amirthalingam *et al.*, 1977 ; Grossi *et al.*, 1997 ; Linnow *et al.*, 2006). Elle peut être gardée indéfiniment sous un environnement sec, comme elle peut se transformer facilement en thénardite en présence d'humidité (Linnow *et al.*, 2006). Rodriguez-Navarro *et al.* (2000) ont observé ces deux polymorphes dans des pierres calcaires qui ont été préalablement imbibées avec une solution de sulfate de sodium. Ces phases apparaissent après évaporation de la solution sous une température ambiante et une HR inférieure à 40 %. Ces auteurs montrent également qu'elles peuvent cristalliser soit à partir de la déshydratation de la mirabilite soit directement à partir de la solution.

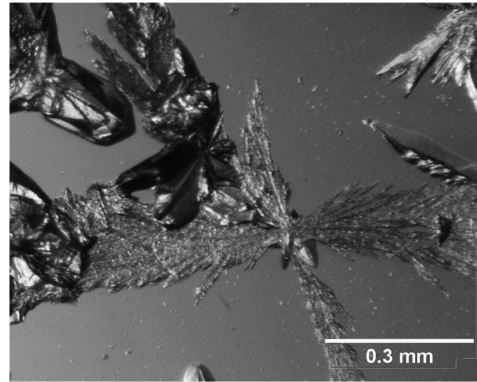
Ces deux polymorphes ont des structures cristallines bien distinctes. La thénardite a une structure cristalline orthorhombique (Nord, 1973). Cette phase apparaît généralement sous forme de losanges allongés (FIGURE 2.2a) et peut être aussi de forme xénomorphe (Well, 1923 ; Masalehdani *et al.*, 2009). Quant à la phase III, elle est constituée de branches en formes d'aiguilles (FIGURE 2.2b).

La mirabilite ou décahydrate (SS10, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) est une phase hydratée stable qui est abondante à une température ambiante inférieure à 32,4 °C et pour une HR supérieure à 50 % (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999). La mirabilite se présente sous forme de prismes allongés, apparaissant comme des aiguilles (Wells, 1923 ; FIGURE 2.2c). Au contact de l'air sec, la mirabilite se déshydrate et se transforme en thénardite. La mirabilite apparaît lors de l'évaporation d'une solution de sulfate de sodium en dessous de 32,4 °C ou également lors du refroidissement d'une solution saturée en sulfate de sodium. Lors du refroidissement, la mirabilite apparaît généralement à une température proche ou inférieure à 0 °C (Espinosa-Marzal et Scherer, 2008 ; Saidov, 2012).

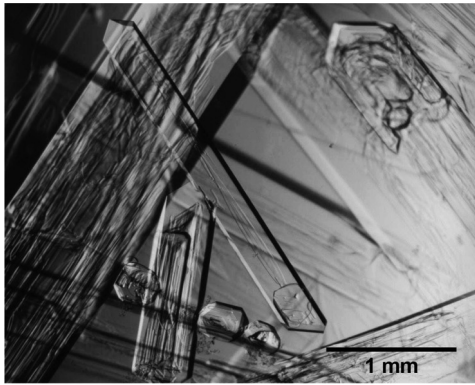
L'heptahydrate (SS7, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) est une phase hydratée métastable contenant moins



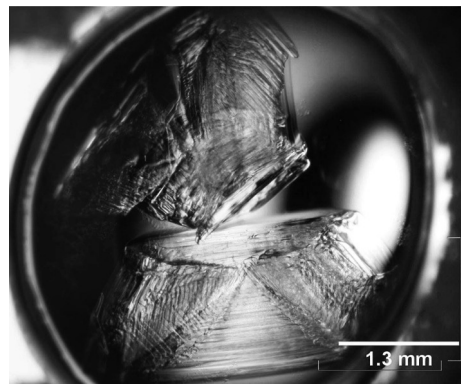
(a) Thénardite



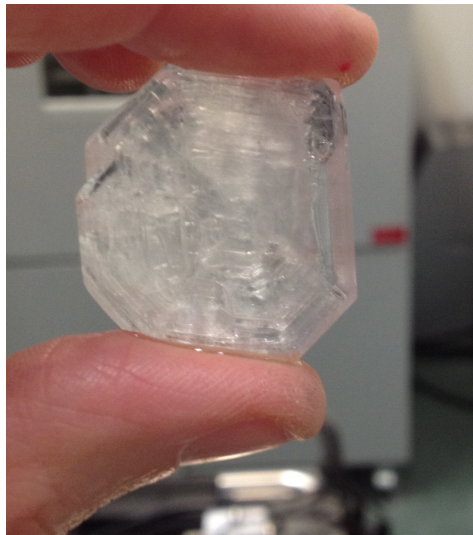
(b) Phase III



(c) Mirabilite



(d) Heptahydrate



(e) Monocristal d'heptahydrate

FIGURE 2.2 – Les différentes phases cristallines des sulfates de sodium sous des conditions environnementales "standard", *i.e.* ambiantes (a,b,c,d : Derluyn, 2012; e : M. Denecker).

de molécules d'eau que la mirabilite. Elle a été identifiée et décrite pour la première fois dans des travaux scientifiques datant du *XIX^{ème}* siècle. Loewel (1850,1851) l'a décrite comme une masse compacte et transparente, dont la surface présente des mamelons cannelés. Quelquefois des prismes longs à quatre pans et à base rhombe peuvent se former. De Coppet (1872, 1901) décrit les cristaux d'heptahydrate comme des prismes en forme de losanges ou de pyramides quadratiques aux sommets tronqués. Plus récemment, Derluyn *et al.* (2011) ont identifié des cristaux d'heptahydrate en forme de pyramides tronquées à bases rectangulaires (FIGURE 2.2d, e). L'heptahydrate est très souvent observé aussi bien lors de l'évaporation d'une solution de sulfate de sodium en-dessous de 32,4 °C (Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2008 ; Saidov et Pel, 2009 ; Saidov, 2012) que lors du refroidissement d'une solution saturée en sulfate de sodium (Rijniers *et al.*, 2005 ; Hamilton et Hall, 2008 ; Hamilton *et al.*, 2008 ; Espinosa Marzal et Scherer, 2008 ; Hall et Hamilton, 2008 ; Oswald *et al.*, 2008 ; Derluyn *et al.*, 2011 ; Saidov *et al.*, 2012 ; Saidov, 2012).

Le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Ce système binaire est composé de plusieurs phases avec différentes solubilités sous des conditions environnementales ambiantes. Le diagramme de solubilité dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (FIGURE 2.3) présente les courbes de solubilité correspondant à la concentration d'équilibre de chaque phase cristalline en fonction de la température (l'eau est le solvant). Dans ce diagramme, on trouve les deux polymorphes anhydres (thn et la phase III) et les deux phases hydratées (SS10 et SS7). La thénardite et la phase III sont respectivement les phases anhydres stables et métastables à une température supérieure à 32,4 °C. La mirabilite est la phase hydratée stable où sa température limite supérieure de stabilité est de 32,4 °C (Gmelin, 1966). L'heptahydrate est une phase thermodynamiquement métastable en dessous de 23,47 °C (Wasburn et Clem, 1938). Ces températures limites de stabilité (mirabilite) et de métastabilité (heptahydrate) correspondent à des points péritectiques où les deux phases hydratées subissent une fusion incongruente pour former la thénardite. Ces températures limites sont plus élevées lorsque l'hydrate se transforme en phase III (34,06 °C pour la mirabilite et 28,25 °C pour l'heptahydrate ; Steiger et Asmussen, 2008). La ligne de supersolubilité de l'heptahydrate indique la concentration nécessaire pour une cristallisation induite par un refroidissement spontané en fonction de la température donnée (Hartley *et al.*, 1908).

Notion de solubilité et de sursaturation d'une solution

La solubilité d'une solution est la quantité maximale de soluté (sel) qui peut être dissoute dans un volume de solvant donné (eau). Le sulfate de sodium comporte plusieurs phases sous des conditions environnementales ambiantes et sa solubilité augmente non linéairement avec la température. La sursaturation définit un état métastable et s'obtient lors d'un refroidissement et/ou en ajoutant une petite quantité de soluté. La cristallisation se produit naturellement lorsque la courbe de solubilité (FIGURE 2.3) ou la courbe d'équilibre (FIGURE 2.4) sont fran-

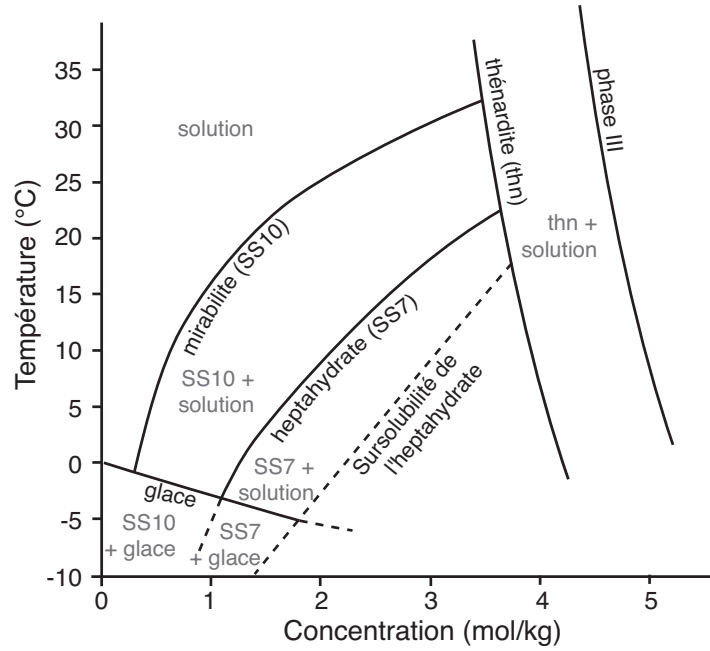


FIGURE 2.3 – Diagramme de solubilité dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ (d’après Hartley *et al.*, 1908 ; Steiger et Asmussen, 2008) où les courbes de solubilité de la thénardite (thn), de la mirabilite (SS10) et de l’heptahydrate (SS7) sont représentées. La courbe de sursolubilité de l’heptahydrate ainsi que la courbe de solidification de l’eau sont également présentes. La solution et les phases cristallines peuvent coexister dans les domaines bordés par les courbes de solubilité.

chies. En effet, la solution est alors sursaturée ; elle contient un surplus de soluté. L’écart entre la concentration réelle C_t en soluté et la solubilité C_0 est appelé sursaturation. Elle s’exprime de différentes manières :

- la sursaturation absolue :

$$C_{sat} = C_t - C_0 \quad (2.1)$$

- la sursaturation relative :

$$\sigma_t = \frac{C_t - C_0}{C_0} \quad (2.2)$$

- le rapport de sursaturation (ou degré de sursaturation ; Mullin, 1993) :

$$S = \frac{C_t}{C_0} \quad (2.3)$$

Le degré de sursaturation est plus couramment utilisé pour définir la sursaturation d’une solution. Il est le plus souvent défini en termes de concentration molaire (mol.L^{-1} de solution), ou de fraction molaire (Mullin, 1993). Néanmoins, la concentration, qui est utilisée dans un cas idéal, ne caractérise pas le comportement thermodynamique de la solution. Lorsqu’une espèce chimique est en solution, des interactions soluté-solvant et soluté-soluté se mettent en place. La disponibilité de l’espèce chimique (vis-à-vis d’une réaction chimique) peut se manifester différemment de la concentration de la solution. En utilisant l’activité chimique d’une solution, qui correspond à la concentration active de la solution, les interactions entre les molécules sont

prises en compte. Il faut donc corriger le terme de concentration par un coefficient qui rend compte du caractère non idéale de la solution : c'est le coefficient d'activité, noté γ . L'activité pour l'espèce chimique i est notée a_i et s'écrit de la manière suivante :

$$a_i = \gamma_i \frac{C}{C_0} \quad (2.4)$$

avec

- γ_i le coefficient d'activité compris entre 0 et 1 (il est égale à 1 dans le cas des solutions idéales) ;
- C [mol.L⁻¹] la concentration de la solution ;
- C_0 [mol.L⁻¹] la concentration de référence égale à 1 mol.L⁻¹.

L'activité chimique d'une espèce chimique peut être définie à partir de la notion de potentiel chimique. Celui-ci dépend de la température et de la pression au sein de la solution. Le degré de sursaturation peut être ainsi écrit en termes d'activité (a) (Mullin, 1993) et s'écrit sous la forme suivante :

$$S = \frac{a}{a_0} \quad (2.5)$$

où a et a_0 (sans dimensions) sont respectivement l'activité de la phase saline dans la solution sursaturée et saturée.

Humidité relative versus température

L'humidité relative joue également un rôle sur l'échange des sulfates de sodium. Le diagramme humidité relative versus température montre l'influence de ces deux paramètres (FIGURE 2.4). Les courbes noires continues (1), (2) et (5) délimitent les domaines stables entre la solution, la mirabilite et la thénardite. Les courbes en pointillés (3), (4), (6) et (7) représentent les limites de température et d'humidité relative pour les domaines métastables comprenant l'heptahydrate et la phase III. Le point d'intersection entre les courbes (1) et (2), qui correspond au domaine limite de la solution + mirabilite, se produit à 32,38 °C et à une humidité relative de 87,4 %. Le domaine inférieur à 32,38 °C bordé par les courbes (1) et (5) correspond à un domaine métastable en équilibre avec la thénardite. Dans ce domaine, la solution est sursaturée en mirabilite et/ou en heptahydrate (Flatt, 2002).

2.3.2 Le processus de cristallisation

La cristallisation est un processus de changement d'état à partir duquel une solution se transforme en une ou plusieurs phases solides cristallines. Elle se produit lorsque l'état du système est modifié pour provoquer un déséquilibre thermodynamique, engendrant ainsi une sursaturation de la solution. Pour retrouver un nouvel état d'équilibre thermodynamique, le système va donc cristalliser du liquide pour diminuer la concentration du soluté. De ce fait, le

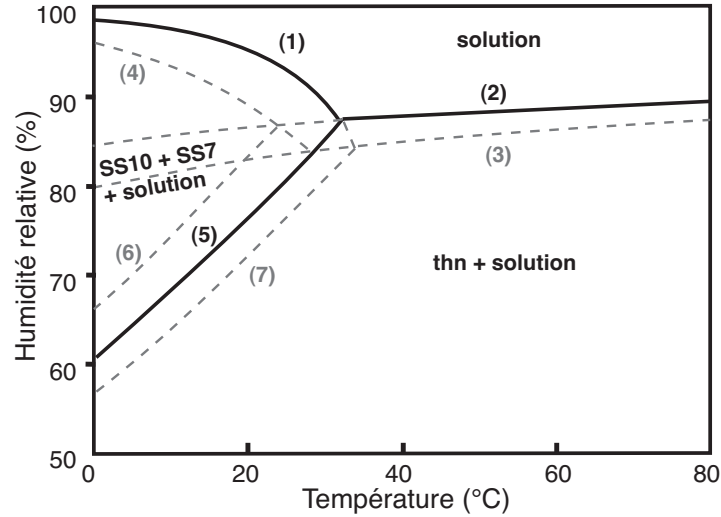


FIGURE 2.4 – Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ où les domaines de stabilité des différentes phases cristallines sont représentées en fonction de la température et de l'humidité relative (HR) (d'après Steiger et Asmussen, 2008). Les courbes continues et en pointillées correspondent respectivement aux équilibres stables et métastables : les courbes (1)-(4) représentent les équilibres solution-cristal entre la solution et (1) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SS10); (2) Na_2SO_4 (thn); (3) Na_2SO_4 (phase III); (4) $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (SS7); et les courbes (5)-(7) aux équilibres cristal-cristal entre (5) Na_2SO_4 (thn) - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SS10); (6) Na_2SO_4 (thn) - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (SS7); (7) Na_2SO_4 (III) - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SS10).

degré de sursaturation est ramené à 1. Ce sont donc les processus de nucléation et de croissance cristalline qui vont "consommer" la sursaturation.

La nucléation

La nucléation définit la naissance d'un cristal. Ce phénomène est commandé par différents mécanismes qui interfèrent dans des conditions bien spécifiques (Uccheddu, 2011). Le phénomène de nucléation suppose au préalable l'existence d'une solution plus ou moins sursaturée. Espinosa *et al.* (2008a) ont mesuré des sursaturations importantes ($S \simeq 10$) avant la formation de la mirabilite dans des briques. De même, Shahidzadeh-Bonn *et al.* (2008) ont trouvé de fortes valeurs de sursaturation avant la cristallisation de la thénardite ($S \simeq 9$) à partir de l'évaporation d'une goutte de solution sur des surfaces hydrophobes et hydrophiles. Le processus de nucléation dépend également de la phase cristalline (*i.e.* de son volume molaire) et de la tension superficielle à l'interface cristal-solution (Christian, 1975; Porter et Easterling, 1992; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008). Si la cristallisation se produit dans un matériau poreux, la minéralogie de celui-ci ainsi que sa taille de pores vont intervenir dans le phénomène de nucléation (Derluyn *et al.*, 2012). Quand une solution devient sursaturée par rapport à une phase donnée, celle-ci apparaît alors sous la forme de petits germes ou nucleus. Le taux de sursaturation de la solution est très important car il fixe le nombre de cristaux naissants.

Plusieurs méthodes existent pour provoquer l'apparition d'une sursaturation dans une solu-

tion saline. Selon les travaux de Flatt (2002), Tsui *et al.* (2003), Shahidzadeh-Bonn *et al.* (2010), et Shahidzadeh et Desarnaud (2012), la sursaturation apparaît lors du remouillage d'une pierre poreuse contenant au préalable de la thénardite. En effet, des zones à forte sursaturation sont créées suite à la dissolution partielle de la thénardite permettant une sursaturation par rapport à la solubilité de la mirabilite. Par conséquent, les cristaux de thénardite non dissouts agissent alors comme des germes de nucléation pour la formation de cristaux hydratés, avant même que tout le sel puisse être dissout. La formation de clusters va ainsi entraîner une expansion volumique beaucoup plus importante que si un seul cristal de mirabilite croît dans la solution. Ceci souligne de ce fait l'importance de la cinétique de cristallisation dans les processus d'endommagement (Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2010 ; Shahidzadeh et Desarnaud, 2012 ; Desarnaud *et al.*, 2013a). Le type de substrat joue également un rôle important dans le processus de nucléation. Selon Saidov *et al.* (2012), l'heptahydrate se forme plus facilement sur un substrat de type calcaire, que quartzique car la sursaturation nécessaire est plus faible.

La croissance cristalline

Le phénomène de cristallisation se poursuit par le processus de croissance cristalline. Le mécanisme de croissance des cristaux est l'adsorption. Il consiste à fixer des atomes ou des molécules sur une surface solide tout en gardant la structure moléculaire. Une partie de la sursaturation est adsorbée pour obtenir un équilibre thermodynamique entre la solution et la phase solide, c'est-à-dire atteindre la concentration d'équilibre ($S=1$), ou jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'espace disponible. Le rapport de sursaturation au niveau de l'interface cristal-solution a une influence significative sur la croissance cristalline. Si ce rapport est élevé, la croissance du cristal est contrôlée par l'interface cristal-solution. Dans le cas contraire, la croissance cristalline est contrôlée par le processus de diffusion (Espinosa *et al.*, 2008).

Cristallisation théorique d'une solution de sulfate de sodium au cours d'un refroidissement

Une solution de sulfate de sodium initialement à $3,017 \text{ mol.kg}^{-1}$ est refroidie de $+40^\circ\text{C}$ à -10°C . La séquence théorique de cristallisation, en système clos, est présentée dans la FIGURE 2.5. L'abaissement de la température va permettre à la solution d'atteindre un état de sursaturation vis-à-vis de SS10 à environ $+30,5^\circ\text{C}$. Cet état intervient lorsque la solution traverse la courbe de solubilité de SS10 (point C), également appelée courbe de liquidus. A ce point, SS10 commence à cristalliser. La cristallisation de sulfate de sodium entraîne un appauvrissement du liquide résiduel en Na_2SO_4 . Ainsi, plus la température diminue, plus on cristallise de SS10 et plus le liquide résiduel s'appauvrit en sulfate de sodium. La composition du liquide résiduel évolue ainsi le long de la courbe de solubilité de SS10 jusqu'à atteindre le point eutectique E ($T_E = \sim -1^\circ\text{C}$, $C_E = 0,27 \text{ mol/kg}$; FIGURE 2.5). En refroidissant en dessous de T_E , le liquide résiduel, de composition E, va cristalliser de la glace et de la SS10 ($\sim 11\%$ de SS10 et 89% de glace).

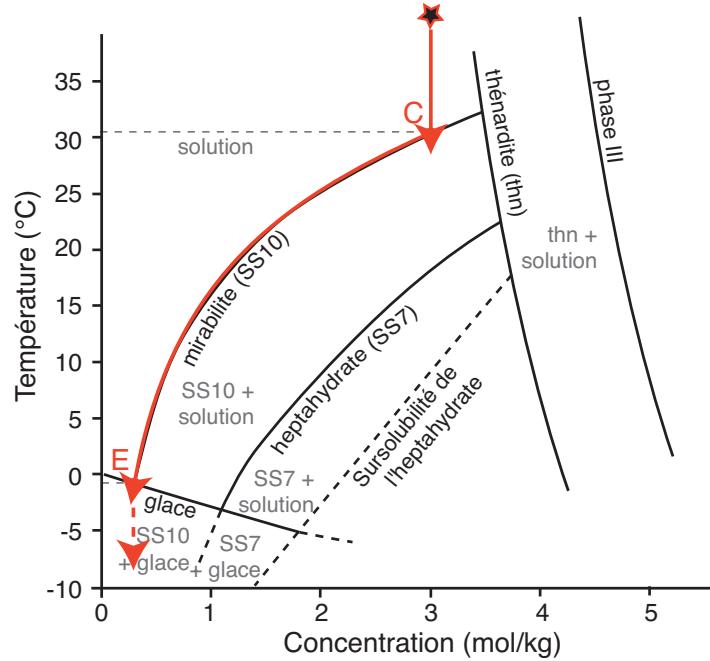


FIGURE 2.5 – Diagramme de solubilité dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (d'après Hartley *et al.*, 1908 ; Steiger et Asmussen, 2008) où une solution de sulfate de sodium avec une concentration de $3,017 \text{ mol.kg}^{-1}$ (étoile noire) est refroidie de $+40^\circ\text{C}$ à -10°C . La courbe rouge correspond à l'évolution de la composition de la phase liquide de la solution au cours du refroidissement.

2.3.3 Propriétés physico-chimiques des sulfates de sodium

Les principales propriétés de chacune des phases de sulfate de sodium sont présentées dans la TABLE 2.1. Une attention particulière est portée sur l'enthalpie de cristallisation car notre étude est principalement basée sur les changements thermiques au cours des transitions et/ou cristallisation des hydrates de sulfates de sodium.

L'enthalpie de cristallisation

Les processus de cristallisation/dissolution sont généralement accompagnés de réactions endo- ou exo-thermiques provoquant respectivement une augmentation ou une diminution de la température dans le système. La chaleur dégagée ou consommée au moment de la cristallisation des sels est définie comme l'enthalpie de changement d'état ΔH_{cr} (en J) qui accompagne le passage du système d'un état physique A à un état physique B. Selon la méthode décrite par Marliacy *et al.* (2000), elle s'écrit de la façon suivante :

$$\Delta H_{cr} = H_B - H_A = (H_{B,sol} + n_B h_B) - (H_{A,sol} + n_A h_A) \quad (2.6)$$

avec

— H_{sol} l'enthalpie de solution (en J),

TABLE 2.1 – Propriétés des sulfates de sodium (^a Derluyn, 2012; ^b Brand, 2009; ^c Gans, 1978; ^d Vergès-Belmin et Bromblet, 2001; ^e Steiger et Asmussen, 2008; ^f Haynes et Lide, 2010; ^g La Iglesia *et al.*, 1997; ^h Espinosa-Marzal et Scherer, 2008)

	Densité (g/cm ³)	Volume molaire (cm ³ /mol)	Enthalpie de cristallisation à 25 °C (kJ/mol)	Tension superficielle (N/m)
Thénardite V (Na ₂ SO ₄)	2,68 ^a	53,3 ^d	-1387 ^{c,f}	0,040 ^g
Thénardite III (Na ₂ SO ₄)	2,56 ^a	55,4 ^e	-1387 ^{c,f}	0,040 ^g
Mirabilite (Na ₂ SO ₄ ·10 H ₂ O)	1,49 ^b	217,7 ^d	-4328 ^f	0,046 ^{g,h}
Heptahydrate (Na ₂ SO ₄ ·7 H ₂ O)	1,53 ^{c,h}	175,26 ^{c,h}	-3460 ^c	0,027 ^h

— n le nombre de moles du cristal,

— h l'enthalpie molaire (J.mol⁻¹) ou massique (J.kg⁻¹) du cristal.

Un ΔH_{cr} négatif correspond à une réaction exothermique, tandis qu'un ΔH_{cr} positif indique une réaction endothermique. L'enthalpie de cristallisation est fonction de la concentration de la solution et de la température (Marliacy *et al.*, 2000). Dans le cas de la cristallisation de sels hydratés, ΔH_{cr} s'écrit de la manière suivante (Espinosa-Marzal et Scherer, 2008) :

$$\Delta H_{cr}(C, T) = -\left[\frac{m_w^B \Delta H_S(C^B, T) - m_w^A \Delta H_S(C^A, T)}{\Delta n_c} - \Delta H_{hyd}(T)\right] \quad (2.7)$$

où

— ΔH_S (en J.kg⁻¹ d'eau) est l'enthalpie intégrale de la solution,

— m_w (en kg) la masse de l'eau,

— C (en mol.kg⁻¹) la concentration de la solution,

— Δn_c la quantité de sel précipité (en mol),

— ΔH_{hyd} l'enthalpie de réaction d'hydratation,

— T (en K) la température.

L'enthalpie intégrale est calculée à partir du modèle thermodynamique de Pitzer pour des solutions électrolytiques en fonction de la température et de la concentration de la solution (Steiger et Asmussen, 2008; Steiger *et al.*, 2008). La quantité de sel précipité Δn_c est fonction de la concentration initiale (C_i , mol.kg⁻¹) et finale (C_f , mol.kg⁻¹) et s'exprime sous la forme suivante :

$$\Delta n_c = \frac{m_w(C_i - C_f)}{1 - C_f M_w \nu_w} \quad (2.8)$$

avec

- m_w (en kg) la masse initiale de l'eau,
- M_w (en kg.mol^{-1}) la masse molaire de l'eau ($= 0,018 \text{ kg.mol}^{-1}$),
- ν_w le nombre de moles d'eau nécessaires à la formation d'une mole de sel hydraté.

L'enthalpie de réaction d'hydratation correspond à la variation d'enthalpie d'une réaction qui transforme le sel anhydre solide (A) en sel hydraté solide (H). Elle peut être estimée à l'aide de l'enthalpie de formation de chaque composant :

$$\Delta H_{hyd} = H_{f,H} - H_{f,A} - \nu_w H_{f,w} \quad (2.9)$$

où

- H_f est l'enthalpie de formation de la phase anhydre (A), de la phase hydratée (H), et de l'eau (w),
- ν_w le nombre de moles d'eau nécessaires à la formation d'une mole de phase hydratée.

Les enthalpies de formation des différentes phases de sulfate de sodium à 25 °C sont données dans la TABLE 2.1. L'enthalpie de formation H_f dépend de la température. Elle peut être décrite à l'aide des capacités thermiques des différents composants (C_p) :

$$H_f(T) = H_f(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta C_p dT \quad (2.10)$$

où $\Delta C_p = \sum (C_{p,prod} - C_{p,react})$ est la différence entre la capacité thermique des produits et celle des réactifs. Les valeurs des capacités thermiques des différents composants des sulfates de sodium sont obtenues à partir de Brodale et Giaque (1958, 1972), et Haynes et Lide (2010). Ainsi, l'enthalpie de cristallisation molaire (en J.mol^{-1}) d'un sel s'exprime de la façon suivante :

$$\Delta H = \frac{\Delta H_{cr}}{\Delta n_c} \quad (2.11)$$

En prenant l'exemple cité dans Derluyn (2012) et en utilisant la méthode de calcul exprimée précédemment, on constate qu'un degré de sursaturation de solution $S=1,5$, à 20 °C, induit une enthalpie de cristallisation différente pour les différentes phases de sulfate de sodium, à savoir :

- $-67,98 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour SS10,
- $-56,42 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour SS7,
- $+9,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour thn,
- $+7,62 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la phase III.

Evolution de la densité, de la viscosité et de la tension superficielle d'une solution

La densité de la solution varie avec la température et la concentration : elle augmente avec la concentration ; diminue avec l'augmentation de la température. Les valeurs de densité de

chaque minéral sont inscrites dans la TABLE 2.1. La tension superficielle entre la solution et le cristal varie également en fonction de la concentration et de la température de la solution. En effet, la tension superficielle augmente avec celle de la concentration de la solution ; et diminue lors d'une augmentation de la température (Derluyn, 2012). Les valeurs de tension superficielle pour la mirabilite et la thénardite sont respectivement égales à 0,046 et 0,040 N/m (La Iglesia *et al.*, 1997) ; tandis que celle de l'heptahydrate, plus faible, vaut 0,027 N/m (Espinosa-Marzal et Scherer, 2008 ; cf TABLE 2.1). La viscosité de la solution présente les mêmes variations (Glass et Madgin, 1934 ; Korosi et Fabuss, 1968) : la solution devient plus visqueuse lorsque sa concentration augmente, et moins visqueuse lorsque la température augmente. Une présentation plus détaillée de ces paramètres est présentée dans Derluyn (2012).

2.4 Endommagement des pierres par les sulfates de sodium

Les sulfates de sodium sont les sels les plus utilisés dans la compréhension des processus d'endommagement par les sels lors d'expérimentation en laboratoire. Des tests de vieillissement accéléré sont réalisés sur des matériaux poreux afin d'évaluer l'effet destructeur des sulfates de sodium. Ces tests consistent en l'imprégnation d'un matériau poreux d'une solution de sulfate de sodium suivie d'un séchage à plus ou moins haute température (par exemple : 60 - 105 °C) pour permettre la formation de thénardite. Après refroidissement à température ambiante, l'échantillon est à nouveau saturé de solution, favorisant ainsi l'hydratation du sel. La répétition de ce cycle permet d'évaluer le rôle destructeur des sulfates de sodium. Ces expériences révèlent que l'endommagement se produit principalement au cours de la phase d'imprégnation (Goudie, 1977). Durant cette phase, la thénardite se dissout jusqu'à atteindre une concentration d'équilibre. La solution, à température ambiante, est alors fortement sursaturée en mirabilite. L'endommagement est ainsi attribué à la croissance des cristaux de mirabilite à partir de la solution fortement sursaturée provenant de la dissolution de la thénardite (Chatterji et Jensen, 1989 ; Flatt, 2002 ; Tsui *et al.*, 2003). Cependant, la dynamique de cristallisation avec plusieurs phases cristallines reste un paramètre très important contrôlant l'endommagement (Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2010 ; Shahidzadeh et Desarnaud, 2012 ; Desarnaud *et al.*, 2013a).

D'autres essais, basés sur le processus d'évaporation, ont été réalisés par Rodriguez-Navarro et Doehne (1999). Leurs expériences révèlent que les endommagements majeurs ont lieu dans des conditions d'évaporation rapide induisant des degrés de sursaturation élevés. La pression de cristallisation générée par des cristaux confinés augmente avec le degré de sursaturation de la solution (Flatt, 2002 ; Steiger, 2005a). Rodriguez-Navarro et Doehne (1999) observent que les croissances de la thénardite et de la mirabilite, suivant l'humidité relative présente dans l'air, peuvent être responsables des endommagements observés. Pour des valeurs d'humidités relatives supérieures à 50 %, la mirabilite apparaît préférentiellement. Lorsque l'humidité relative est inférieure à 50 %, la thénardite ou un mélange thénardite-phase III est alors mis

en évidence. Selon Steiger et Asmussen (2008), la mirabilite reste la phase la plus destructive, même sous des conditions d'évaporation. Le volume molaire de la mirabilite (TABLE 2.1), étant plus important que celui de la thénardite, nécessite un espace de remplissage et une surface de contact entre le cristal et la paroi du pore plus grand.

La sursaturation d'une solution de sulfate de sodium se produit facilement à de faibles températures. Au cours du refroidissement de la solution, l'heptahydrate, étant une phase métastable, aura tendance à cristalliser naturellement (Hartley *et al.*, 1908). Bien que connue depuis le milieu du XIX^{ième} siècle (Loewel, 1850, 1851 ; De Coppet, 1872), l'heptahydrate a été négligé dans pratiquement la totalité des travaux de ces 30 dernières années portant sur l'altération saline par les sulfates de sodium. Récemment, l'intérêt de l'heptahydrate a fortement cru. Il est principalement porté sur le rôle de cette phase métastable, et plus particulièrement sur ses relations avec la mirabilite. Des études récentes sur la cristallisation du sulfate de sodium à partir du refroidissement d'une solution saturée au sein d'un matériau poreux (Rijniers, 2004 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008 ; Hamilton *et al.*, 2008 ; Hamilton et Hall, 2008 ; Hall et Hamilton, 2008 ; Saidov et Pel, 2009 ; Saidov *et al.*, 2012) décrivent l'heptahydrate comme étant la première phase hydratée à apparaître. La mirabilite ne cristallise qu'à des températures proches ou inférieures à 0 °C. La cristallisation de l'heptahydrate se produit à partir d'une solution fortement sursaturée et inhibe la nucléation de la mirabilite durant le refroidissement (Espinosa-Marzal et Scherer, 2008) et/ou au cours de l'évaporation de la solution (Genkinger et Putnis, 2007 ; Saidov *et al.*, 2012 ; Saidov, 2012). Les relations entre la mirabilite et l'heptahydrate restent encore mal comprises. L'heptahydrate pourrait cependant jouer un rôle important dans les processus d'endommagement des pierres.

2.5 Conclusion

Les sulfates de sodium présentent différentes phases cristallines sous des conditions environnementales "standard" (*i.e.* ambiantes). Les études expérimentales sont principalement basées sur leurs propriétés de cristallisation à différentes températures, ainsi que sur leur effet destructeur dans les matériaux poreux. La sursaturation de la solution est une condition majeure pour endommager la pierre du fait des pressions de cristallisation (Correns, 1949 ; Benavente *et al.*, 1999 ; Scherer, 2004 ; Coussy, 2006). L'effet destructeur est généralement attribué à la cristallisation de la mirabilite et se manifeste plus particulièrement au cours de la phase d'imprégnation avec la dissolution de la thénardite (Flatt, 2002 ; Tsui *et al.*, 2003). La cinétique de cristallisation avec plusieurs phases salines reste toutefois un paramètre déterminant dans l'endommagement (Shahidzadeh-Bonn *et al.*, 2010 ; Shahidzadeh et Desarnaud, 2012 ; Desarnaud *et al.*, 2013a). Néanmoins, l'existence de la phase heptahydratée remet en question l'impact attribué à la mirabilite ; cette phase métastable pourrait, en effet jouer un rôle non négligeable dans l'altération des pierres.

Chapitre 3

Matériaux, méthodes et développements expérimentaux

3.1 Introduction

Ce chapitre présente les différents matériaux étudiés ainsi que les protocoles, les méthodes et les développements expérimentaux mis en oeuvre au cours de cette thèse. Les objets d'études sélectionnés sont des solutions salines et deux types de pierres calcaires. Les sulfates de sodium sont employés dans l'étude des solutions salines mais aussi en tant que sels contaminant les pierres. Ils sont connus pour leur effet très destructeur.

Les matériaux utilisés dans ce travail ont été choisis afin de mieux comprendre les processus de cristallisation/dissolution des sulfates de sodium au cours de cycles de refroidissement/chauffage permettant de reproduire en laboratoire les conditions *in situ*.

Après une description des matériaux utilisés, nous présenterons les différents protocoles expérimentaux mis en oeuvre ainsi que les méthodes employées et les développements expérimentaux mis au point.

3.2 Matériaux

3.2.1 Solutions salines

Les solutions salines de sulfates de sodium sont le fil conducteur de cette étude. Elles ont été utilisées pour l'étude (i) des processus de cristallisation en solution et (ii) des processus de cristallisation dans des échantillons calcaires. Le choix des sulfates de sodium se justifie à plusieurs titres. Ce sont les sels considérés comme les plus destructeurs des matériaux poreux (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999 ; Tsui *et al.*, 2003). Pour cette raison, ils sont très souvent utilisés dans des tests de vieillissement accéléré (norme EN 12370) dans le but d'estimer la durabilité des matériaux poreux (Price, 1975). Par ailleurs, les processus de cristallisation de ces sels dans les conditions environnementales « standards » restent encore mal compris du fait de l'existence de plusieurs phases hydratées. Les solutions salines ont été préparées à partir de sulfate de sodium anhydre (Natriumsulfate Roth $\geq 99,0\%$) dissous dans de l'eau déminéralisée à 60 °C. Un agitateur magnétique a été utilisé pour favoriser la dissolution complète des cristaux de sels. Une concentration de 30 % en poids de sulfate de sodium (ou 3,017 mol.kg⁻¹ d'eau) a en général été employée dans nos différentes études. Cette concentration est très proche des conditions de sursaturation, et très similaire aux concentrations utilisées dans des travaux antérieurs (Hamilton *et al.*, 2008 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008 ; Derluyn *et al.*, 2011 ; Saidov *et al.*, 2012). Cette concentration a ainsi été utilisée pour l'étude des cristallisations en solution ainsi que dans les pierres.

3.2.2 Le calcaire de Saint-Maximin et la pierre de Savonnières

Les roches utilisées dans cette étude sont des calcaires. Leur mise en oeuvre sur le bâti est essentiellement régionale et/ou nationale, et accessoirement internationale. Les deux pierres

calcaires sélectionnées sont présentes dans de nombreux grands édifices, et sont largement utilisées dans la restauration des monuments.

Le calcaire de Saint-Maximin

Le calcaire de Saint-Maximin est un calcaire lutétien du bassin parisien. C'est une roche sédimentaire carbonatée dont les éléments constitutifs se sont déposés dans un contexte de mers épicontinentales à l'époque de l'Eocène moyen (Thiry, 1989). Ces dépôts marins sont composés essentiellement de calcaires bioclastiques. Ce calcaire détritique homogène, de teinte beige (FIGURE 3.1a), est composé de nombreux foraminifères de la famille des miliolites et nummulites, de grains de calcite, de quartz et d'oxydes ferromagnétiques (Angeli, 2007). Il existe plusieurs variétés de calcaire de Saint-Maximin du fait de la variabilité de la porosité, de la dureté, et de la fréquence des fossiles selon les bancs (Moreau, 2008). Dans cette étude, nous avons retenu le calcaire de Saint-Maximin de type « roche fine ». Ce type de faciès a des propriétés pétrographiques et pétrophysiques bien connues (Dessandier, 2000 ; Angeli, 2007) ; en particulier il est homogène d'un échantillon à l'autre.

Le calcaire de Saint-Maximin a été utilisé pour de nombreuses constructions franciliennes et hausmaniennes, comme les magasins du Louvre, le bassin de Marly, le musée Maillol, le dallage du Palais Royal, l'Assemblée Nationale et les quais de la Seine (Dessandier, 2000 ; Moreau, 2008). Il a également été utilisé hors Ile-de-France pour les constructions de la mairie et du musée d'Orléans et en restauration pour le château de Senlis et la chapelle de Chantilly (Dessandier, 2000).

La pierre de Savonnières

La pierre de Savonnières est un calcaire d'âge tithonien (Jurassique) provenant de l'est du Bassin de Paris. Elle correspond à un faciès de dépôt caractéristique d'un environnement marin de haute énergie. Cet épisode sédimentaire marque la grande phase de régression marine à la fin du Jurassique dans le bassin parisien. Ce calcaire de teinte crème à grisâtre est un calcaire oolithique vacuolaire (FIGURE 3.1b), plus ou moins coquillier, à grains fins et grossiers (Moreau, 2008). Ses éléments constitutifs sont des oolithes au nucléus partiellement ou totalement dissous, très souvent dolomitisées (Fronteau, 2000). Il existe également plusieurs variétés de pierre de Savonnières ; la qualité demi-fine a ici été retenue. Ce faciès a été choisi car sa porosité totale est très proche de celle du calcaire de Saint-Maximin.

La pierre de Savonnières a été largement utilisée en construction, notamment à Paris pour la façade de la gare de l'Est. Elle a aussi été utilisée pour la construction de la préfecture de Nancy, la gare de Reims, l'église Notre-Dame et la cathédrale de Saint-Dizier. Cette pierre a également été employée dans la restauration de la cathédrale et de l'église Saint-Etienne de Beauvais (Dessandier, 2000). Son utilisation s'est étendue à l'international : hôtel de ville de Louvain (Belgique), ancien opéra de Francfort (Allemagne), sculptures de la façade des cathédrales d'Aachen et de Cologne en Allemagne (Dessandier, 2000 ; Derluyn, 2012).

Les échantillons de calcaire de Saint-Maximin et de la pierre de Savonnières nous ont été donnés gracieusement par la société ROCAMAT. Ils proviennent des carrières de Saint-Maximin-sur-Oise (Oise, France) et de Savonnières-en-Perthois (Meuse, France). Dans cette étude, les échantillons sont référencés SMAX pour le calcaire de Saint-Maximin, et SAV pour la pierre de Savonnières.

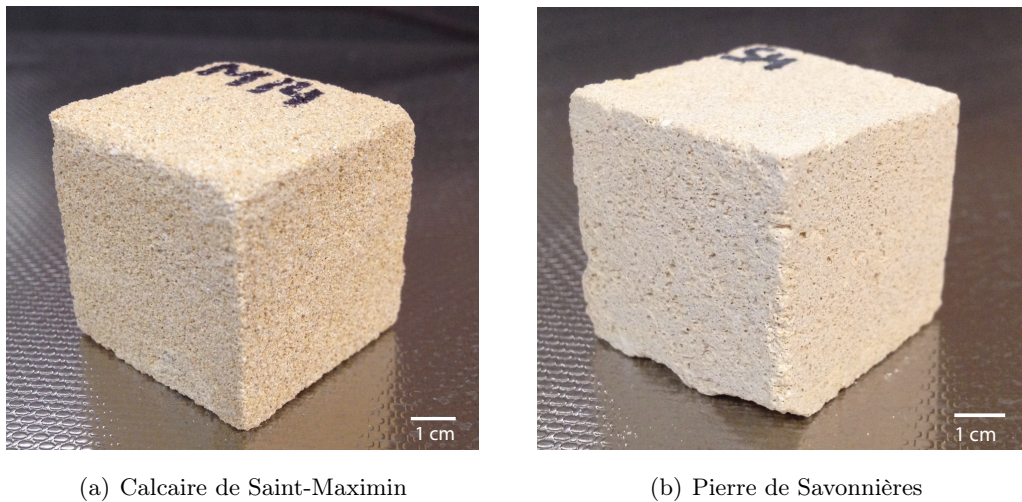


FIGURE 3.1 – Echantillons des deux calcaires utilisés pour notre étude (cubes de 2,5 cm d’arrête).

3.2.3 Caractérisation des pierres

Notre caractérisation des deux pierres calcaires comprend :

- une description pétrographique,
- une caractérisation du réseau poreux : porosité, distribution porale et propriétés de transferts des fluides,
- une caractérisation des propriétés acoustiques et de conductivité thermique.

Description pétrographique

La description pétrographique de chaque pierre s’appuie sur des observations réalisées à partir de lames minces au microscope optique, et de fragments d’échantillons au microscope électronique à balayage (MEB).

L’étude de lames minces révèle une structure détritique pour le calcaire SMAX (FIGURE 3.2). Ce calcaire est composé essentiellement de foraminifères de type miliolites, et nummulites. Des grains de calcite ($\sim 90\%$) et de quartz anguleux ($\sim 10\%$) sont également observés. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Angeli (2007). La taille des grains est relativement homogène, de l’ordre de $100\ \mu\text{m}$. Les grains sont liés entre eux par un ciment micritique.

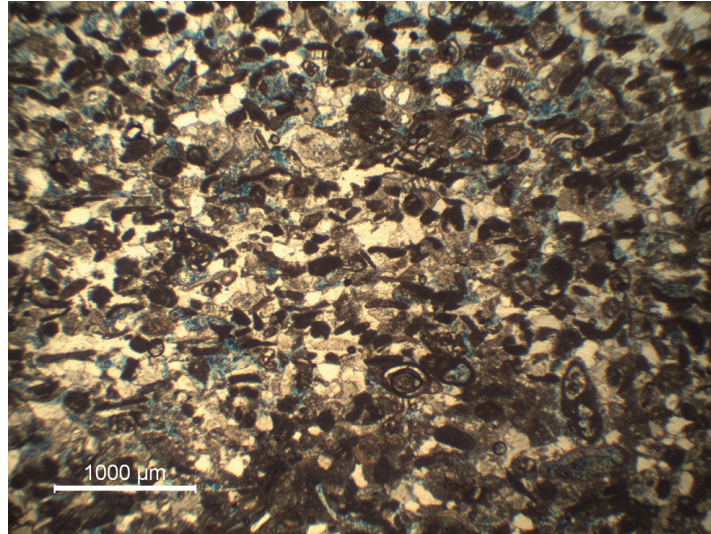


FIGURE 3.2 – Photo de lame mince du calcaire SMAX en lumière polarisée (photo prise par Charlotte Walbert, L2MGC).

La pierre SAV est constituée majoritairement d'oolithes ($\sim 75\%$) plus ou moins ovoïdes de taille variant entre $200\ \mu\text{m}$ et $1\ \text{mm}$ (FIGURE 3.3). Celles-ci sont composées d'un nucléus autour duquel se sont développées de fines couches de calcite concentriquement superposées. Le nucléus peut provenir soit d'un bioclaste (débris d'origine biologique), soit d'un lithoclaste (fragment de débris de roche) ou encore d'un grain de carbonate micritique. On peut constater que le nucléus de certaines oolithes peut être partiellement ou totalement dissous, ou dolomitisé. Les grains sont soudés entre eux grâce à un ciment sparitique.

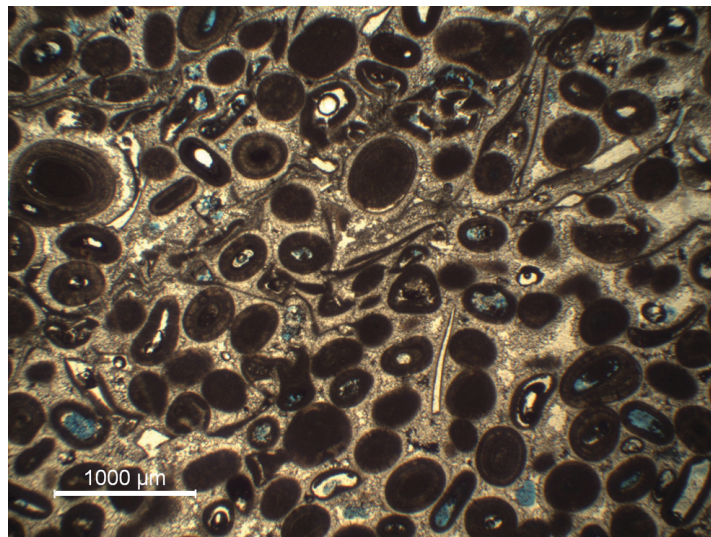


FIGURE 3.3 – Photo de lame mince du calcaire SAV en lumière polarisée (photo prise par Charlotte Walbert, L2MGC).

Les images issues du MEB confirment la structure détritique du calcaire SMAX. On peut

distinguer deux types de porosité (FIGURE 3.4) :

- l'une provenant de la structure détritique avec une distance intergranulaire de l'ordre de $50\ \mu\text{m}$;
- l'autre provenant du ciment micritique situé autour des grains, beaucoup plus petite que la précédente.

La pierre de SAV est composée essentiellement d'oolithes (FIGURE 3.5). Le ciment sparitique ne remplit que partiellement l'espace intergranulaire entraînant la présence de pores de formes triangulaires. Selon Roels et al. (2001), il existe plusieurs porosités dans la pierre SAV :

- une microporosité intergranulaire entre les cristaux de calcite sparitique,
- une macroporosité intergranulaire liée à l'espace intergranulaire,
- une microporosité intragranulaire au niveau de la paroi de l'oolithe,
- une macroporosité intragranulaire.

Les macropores intra et intergranulaires sont connectés entre eux par des micropores (Derluyn, 2012; Derluyn *et al.*, 2014).

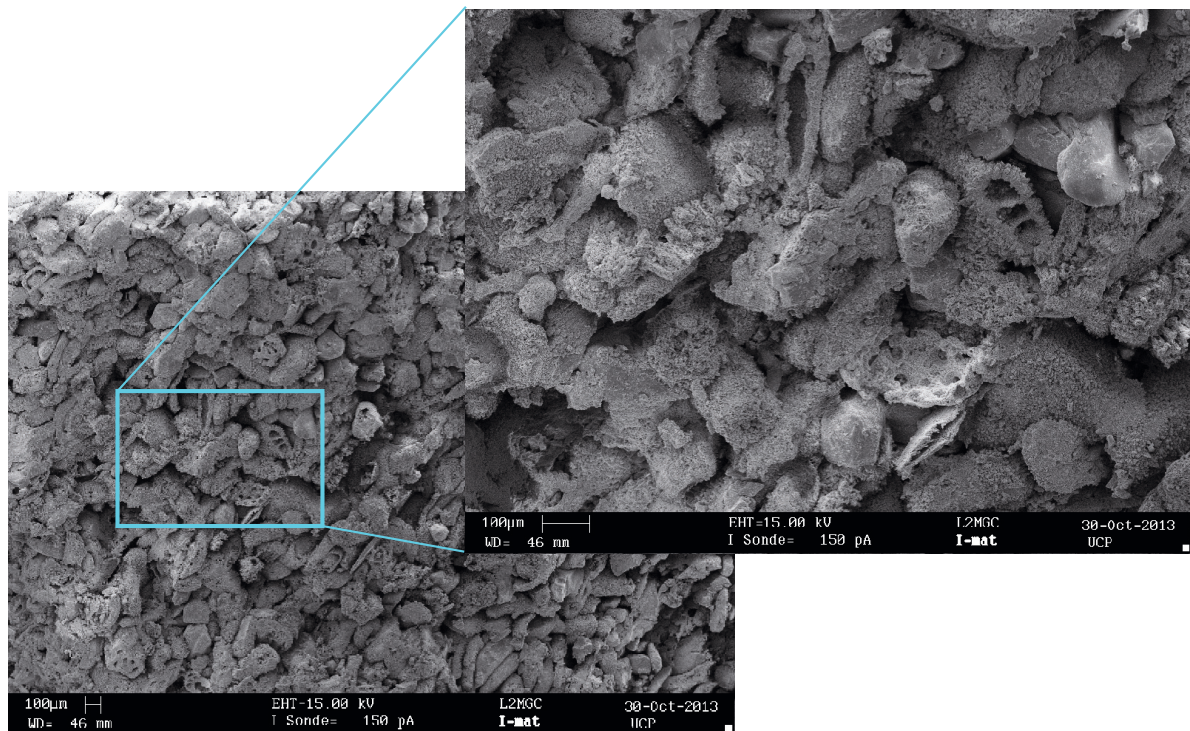


FIGURE 3.4 – Microstructure du calcaire SMAX vue au MEB. On reconnaît entre autre la structure détritique composée de grains de calcite, de quartz et de milioles.

La composition modale réalisée visuellement sur lame mince est complétée par une estimation semi quantitative des phases minérales composants les pierres. Cette estimation est réalisée par diffraction des rayons X et par calcimétrie. Les DRX ont été effectuées sur poudres de roche totale ainsi que sur la fraction fine inférieure à $2\ \mu\text{m}$. Ces deux techniques sont brièvement décrites en Annexes A1 et A2. Les résultats pour les deux roches sont présentés dans la

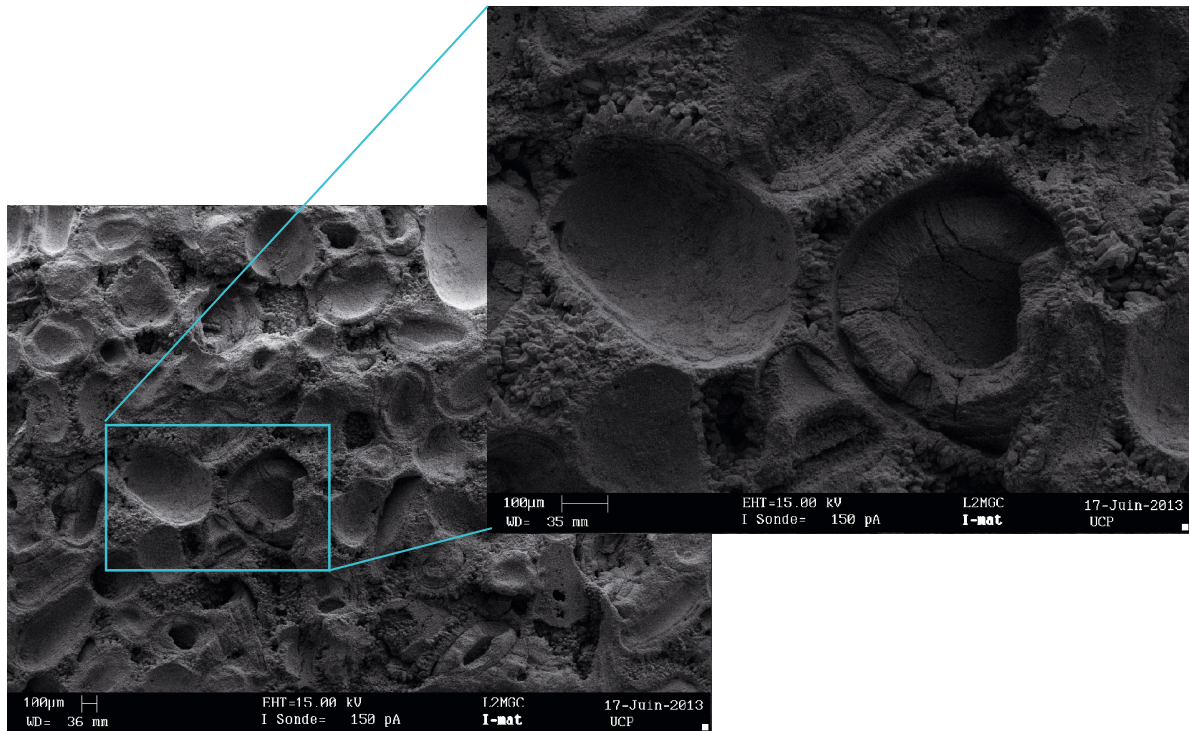


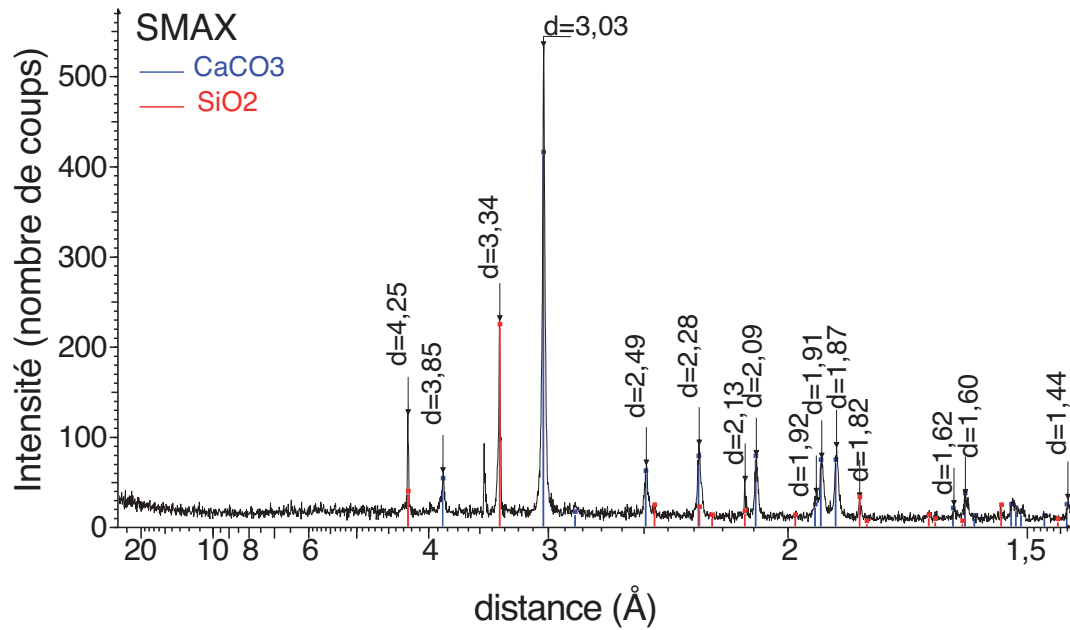
FIGURE 3.5 – Microstructure du calcaire SAV vue au MEB. On observe parfaitement la présence de nombreuses oolites en section ou en empreinte.

FIGURE 3.6 et FIGURE 3.7 . Le constituant principal des deux roches est la calcite. La teneur en calcite, mesurée par calcimétrie, est de $89 \pm 0,3 \%$ pour le SMAX et $98 \pm 0,4 \%$ pour SAV. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus à partir des lames minces. De plus, Les résultats pour SAV sont très proches de ceux de Fronteau (2000) : $99,8 \%$ de CaCO_3 . Le calcaire SMAX contient également du quartz ($9-10 \%$). Des minéraux argileux peuvent être présents en très faibles quantités. Ils sont non décelables sur poudre totale. L'étude de la fraction fine permet d'identifier des argiles de type smectite et illite ($\leq 1 \%$, non décelable sur poudre totale). Ces argiles ont été également observées dans ces deux pierres par Dessandier (2000). Pour le calcaire SMAX, la présence de goethite a également été observée. Des traces de kaolinite ont été identifiées pour le calcaire SAV.

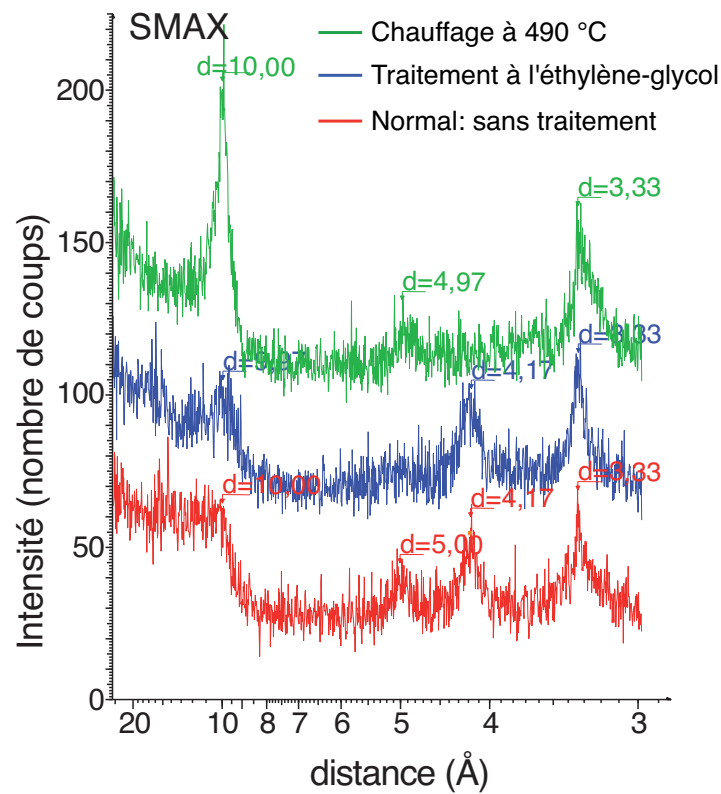
Caractérisation du milieux poreux

Le milieu poreux d'une pierre est constitué de l'ensemble de ses espaces vides, limités entre eux par ses minéraux constitutifs. La structure du réseau poreux étant très complexe, elle nécessite une classification des pores en fonction de leur taille. Les pores peuvent avoir une forme et une taille diverses, du nanomètre jusqu'au centimètre. Une première classification permet de distinguer trois grandes catégories de porosité :

- la macroporosité,
- la mésoporosité,

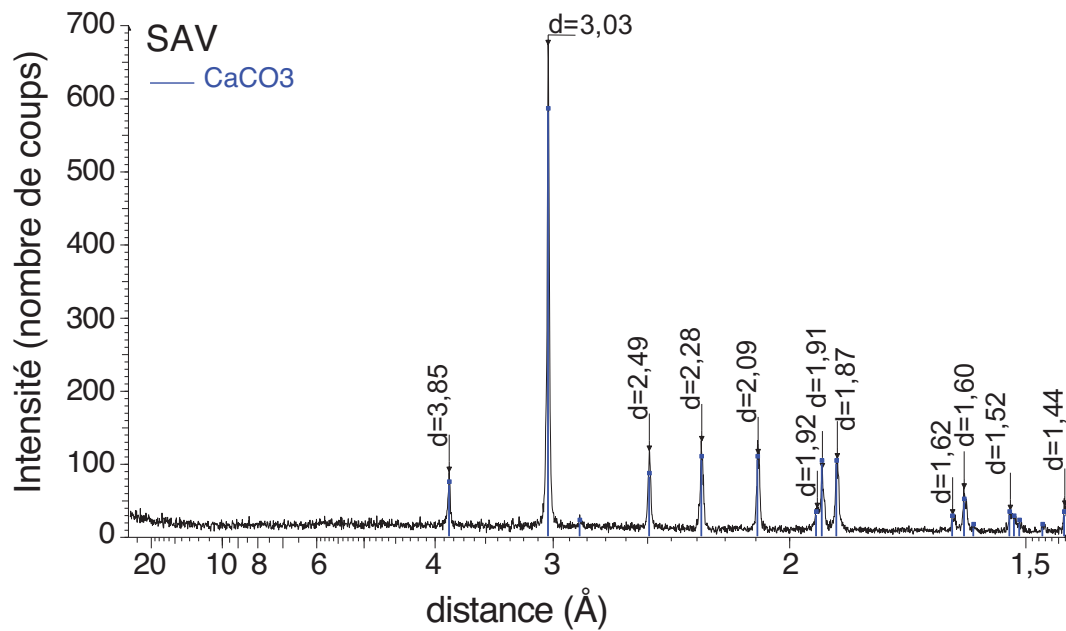


(a) Diffractogrammes sur poudre de roche totale

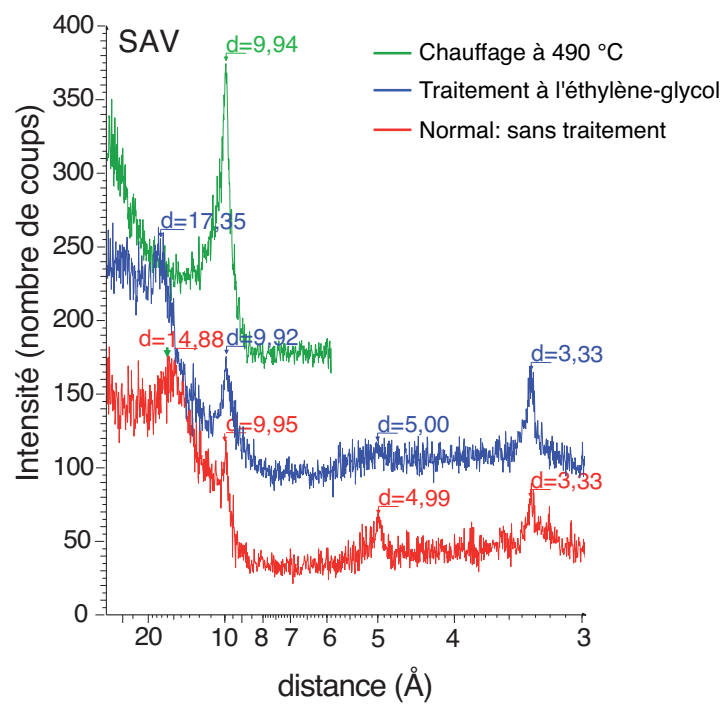


(b) Diffractogrammes de fraction fine

FIGURE 3.6 – Diffractogrammes de DRX pour l'échantillon SMAX. L'analyse de la poudre de roche totale révèle que l'échantillon est composé essentiellement de calcite ($\sim 90\%$) ; du quartz est également présent ($\sim 10\%$). Les différents tests réalisés sur la fraction fine montre la présence d'argiles sous forme d'illite et smectite.



(a) Diffractogrammes sur poudre de roche totale



(b) Diffractogrammes de fraction fine

FIGURE 3.7 – Diffractogrammes de DRX pour l'échantillon SAV. L'analyse de la poudre de roche totale révèle que l'échantillon est composé à ~ 98 % de calcite. Les différents tests réalisés sur la fraction fine montre la présence d'argiles de type illite et smectite.

— la microporosité.

Il existe de nombreuses classifications de la porosité en fonction de la taille des pores. Elles sont généralement arbitraires car les limites des domaines microporeux et macroporeux varient suivant les auteurs et les méthodes utilisées dans leur caractérisation. Fronteau (2000) a recensé les seuils des classes de porosité choisis par différents auteurs. La limite inférieure de macroporosité, admise à $7,5 \mu\text{m}$ (en rayon), permet de définir la taille des pores accessible par la porosimétrie au mercure à la pression atmosphérique (Dessandier, 1975 ; 2000 ; Zinszner et Pellerin, 2007). Cette limite ne fait pas toujours l'unanimité. Selon Yu et Oguchi (2010), les limites des domaines micro/mésoporeux et méso/macroporeux sont respectivement égales à $0,1$ et $5 \mu\text{m}$. Ces valeurs limites définissent respectivement les limites basses de l'ascension capillaire du liquide, et la taille des pores sujets à l'endommagement par les sels. Ainsi, les rayons de pores inférieurs à $5 \mu\text{m}$ vont jouer un rôle important dans la contamination des matériaux par ascension capillaire des solutions salines. La seconde limite de $0,1 \mu\text{m}$ définit les pores dans lesquels la condensation de la solution se produit. Ils sont généralement impliqués dans le processus de pression de cristallisation des sels (Arnold et Zehnder, 1990 ; Rijniers, 2004).

La caractérisation des porosités est réalisée de manière indirecte à l'aide de plusieurs méthodes quantitatives complémentaires entre elles.

La porosité totale connectée

La porosité totale d'un matériau (N_{total}) est définie comme le rapport du volume des vides (V_{pores}) sur le volume total (V_{total}) de l'échantillon apparent. Cette grandeur est généralement exprimée en pourcentage et s'écrit de la manière suivante :

$$N_{total} = \frac{V_{pores}}{V_{total}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

La porosité totale connectée a été déterminée grâce à la méthode de triple pesée (*i.e.* porosité à l'eau) et de la pycnométrie à gaz. Ces deux approches sont décrites succinctement en Annexes B1 et B2. Les résultats sont présentés dans la TABLE 3.1.

La distribution porale

La porosimétrie par intrusion de mercure est une méthode très couramment utilisée pour l'étude des matériaux poreux (Dullien, 1991 ; Matthews *et al.*, 1995). Cette méthode permet d'obtenir des informations beaucoup plus précises sur l'architecture du réseau poreux comme notamment : la porosité totale, la distribution des tailles d'entrée de pores du milieu poreux. Le principe de la méthode est reporté en Annexe B3 et correspond à celui décrit par Colas (2011).

Les résultats sont présentés sur la FIGURE 3.8 et la FIGURE 3.9 respectivement pour le calcaire SMAX et la pierre SAV. Les courbes d'intrusion de mercure cumulée (FIGURE 3.8a

et FIGURE 3.9a) présentent deux types de réseaux : un réseau sub-unimodal pour le calcaire SMAX, et un réseau multimodal pour le calcaire SAV.

Le calcaire SMAX a un seuil d'accès au pore moyen relativement élevé ($SA=9\text{ }\mu\text{m}$). Pour ce calcaire, la répartition des volumes poreux (FIGURE 3.8b) est caractérisée par une famille de pores centrée autour de $20\text{ }\mu\text{m}$ correspondant à une macroporosité (où l'eau peut pénétrer librement). Cette taille de pore correspond à la distance entre les grains. On peut noter également la présence d'autres pores possédant une taille d'accès variant de $0,03$   $5\text{ }\mu\text{m}$ (centrée à $0,1\text{ }\mu\text{m}$). Cette taille d'accès aux pores définit une microporosité ainsi qu'une mésoporosité, lieux potentiels de condensation de l'eau et d'ascension capillaire. D'après les images MEB (FIGURE 3.4), ces deux types de porositt  se trouvent principalement dans le ciment micritique situé autour des grains. La porositt  accessible au mercure est relativement similaire à celle mesurée avec les méthodes précédentes (TABLE 3.1), en prenant en compte les incertitudes des résultats. Les résultats obtenus sont consistants avec les travaux antérieurs d'Angeli (2007).

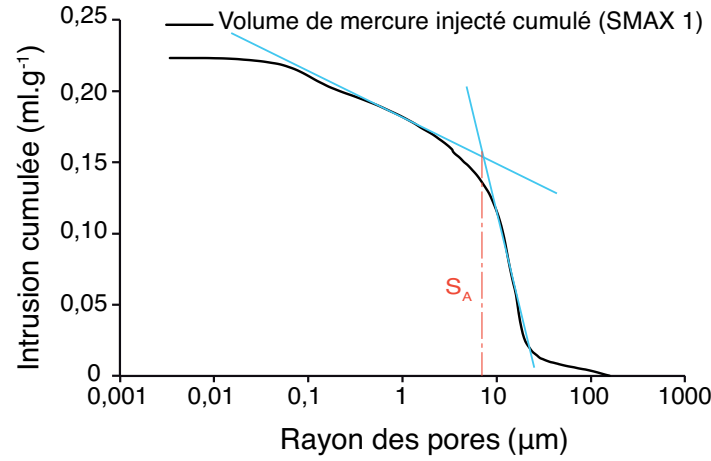
La pierre SAV (FIGURE 3.9b) est caractérisée par une distribution porale complexe. Il existe deux seuils d'accès aux pores : S_{A1} ($0,08\text{ }\mu\text{m}$) et S_{A2} ($7\text{ }\mu\text{m}$) (FIGURE 3.9a). Cette pierre comprend une famille de pores centrée autour de $0,2\text{ }\mu\text{m}$ contenant les micro et mésopores. Ces pores sont caractérisés par l'espace intergranulaire entre les grains de calcite sparitique, mais aussi par l'espace intragranulaire au niveau de la paroi de l'oolithe (FIGURE 3.5). Une autre grande famille de pores, relativement dispersée et moins intense, peut être observée autour de $\pm 20\text{ }\mu\text{m}$ comprenant les macropores. D'après les images MEB (FIGURE 3.5), les macropores, qui sont relativement très présents, ne sont pas forcément aussi bien détectés par la porosimétrie au mercure. Ceci est certainement dû à l'effet « bouteille d'encre ». Le volume de ces macropores est donné par rapport aux tailles d'entrée qui leur donnent accès, c'est-à-dire les micropores (d'où un pic plus abondant autour de $0,2\text{ }\mu\text{m}$). De plus, cet effet peut diminuer l'accessibilité de la porositt  accessible au mercure : $30,6\text{ }\%$ contre $34,6\text{ }\%$ avec les deux techniques précédentes (TABLE 3.1).

Les deux pierres présentent des valeurs de porositt  totale très proches : environ $37\text{ }\%$ pour le calcaire SMAX et $35\text{ }\%$ pour la pierre SAV avec les méthodes de pycnométrie à gaz et de triple pesée. Ces valeurs sont cohérentes avec celles de Dessandier (2000), Angeli (2007) et Moreau (2008). Cependant, les morphologies des réseaux poreux sont totalement différentes. Le coefficient de dispersion témoigne également de ces différences (TABLE 3.1). Le domaine poreux de la pierre SMAX est relativement restreint ($Cd=1,56$) alors qu'il est assez étendu ($Cd=14,87$) pour le calcaire SAV.

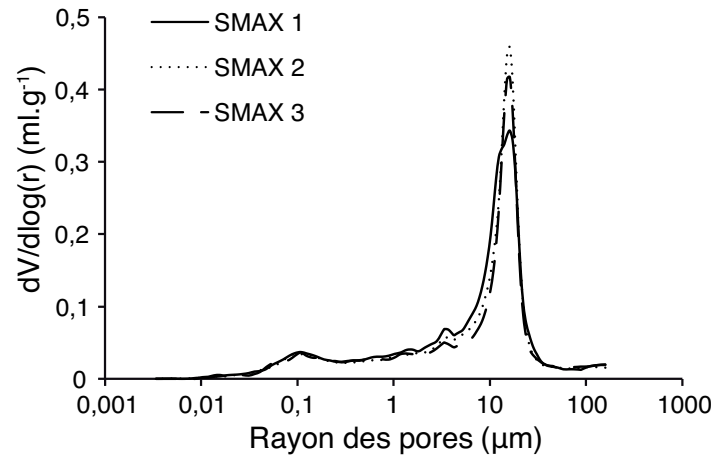
Propriétés de transferts des fluides

Imbibition par capillaritt 

Les essais d'imbibition par capillaritt  renseignent sur les cinétiques de saturation des pierres en eau. Le principe expérimental est présenté en Annexe C1. Les mesures d'imbibition par



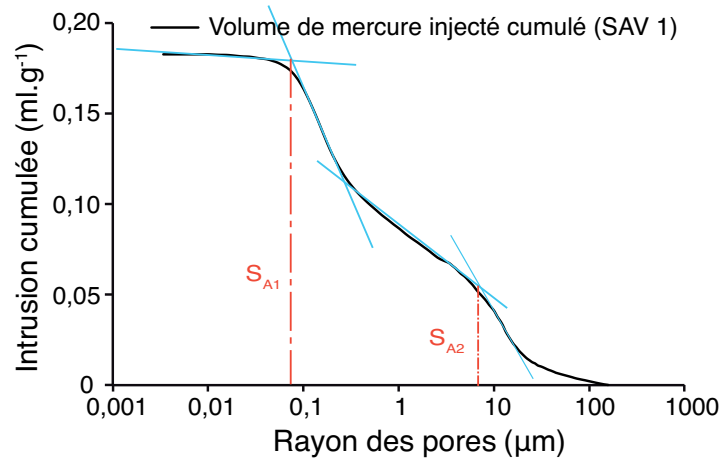
(a) Distribution des rayons d'accès aux pores



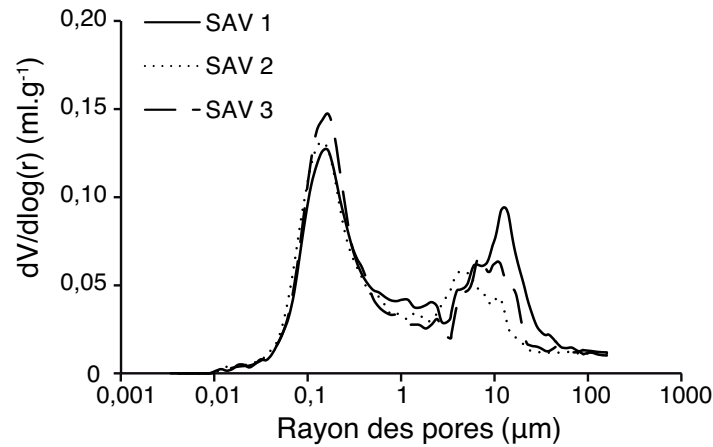
(b) Incrément de volume de mercure injecté pour chaque rayon d'accès

 FIGURE 3.8 – Courbes de porosimétrie au mercure pour le calcaire SMAX. Le seuil d'accès au pore S_A est déterminé graphiquement. Les courbes présentent un réseau sub-unimodal.

capillarité ont été réalisées sur des échantillons parallélépipédiques taillés perpendiculairement au litage avec en moyenne $3,5 \times 4,5 \text{ cm}^2$ de base et 7 cm de hauteur. Cinq mesures par faciès pétrographique ont été effectuées afin de valider la répétabilité de celles-ci. La courbe d'imbibition pour le calcaire SMAX présente une bonne linéarité témoignant de l'homogénéité de son réseau poral (FIGURE 3.10). La courbe d'imbibition de la pierre SAV présente quant à elle des ruptures de pente démontrant ainsi les hétérogénéités dans la direction des transports capillaires (FIGURE 3.10). Les pentes de ces courbes définissent les coefficients de capillarité : $0,763 \pm 0,07 \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1/2}$ pour le calcaire SMAX et $0,05 \pm 0,004 \text{ g.cm}^{-2}.\text{min}^{-1/2}$ pour la pierre SAV. Ainsi on observe que SMAX a une vitesse de transfert capillaire beaucoup plus rapide que SAV.



(a) Distribution des rayons d'accès aux pores



(b) Incrément de volume de mercure injecté pour chaque rayon d'accès

FIGURE 3.9 – Courbes de porosimétrie au mercure pour le calcaire SAV. Les seuils d'accès aux pores S_{A1} et S_{A2} sont déterminés graphiquement. Les courbes présentent un réseau multimodal.

Absorption libre par immersion

Cet essai a pour but d'étudier l'absorption des échantillons, par immersion totale dans de l'eau à pression atmosphérique. La procédure expérimentale est brièvement reportée en Annexe C2. Les mesures d'absorption libre par immersion totale ont été réalisées sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour les mesures de capillarité ; les résultats sont présentés dans la FIGURE 3.11. Les deux pierres SAV et SMAX montrent des comportements différents : la quantité d'eau absorbée augmente considérablement dès le début pour le calcaire SMAX. L'absorption est beaucoup plus lente pour SAV (FIGURE 3.11). Les valeurs moyennes de l'absorption totale pour les deux calcaires sont très différentes : 17 % pour SMAX, 11,5 % pour SAV. La pénétration incomplète de l'eau dans le réseau poreux des deux pierres est peut-être due à l'air emprisonné dans leur réseau poreux. La faible valeur d'absorption pour SAV est

TABLE 3.1 – Valeurs de porosité (ϕ), de densité apparente (d_a) et squelettique (d_s), et le coefficient de dispersion (Cd) des deux types de pierres (valeurs moyennes sur plusieurs échantillons et écart-types) pour les mesures de porosité à l’eau (eau), de pycnométrie au gaz (He) et de porosimétrie au mercure (Hg)

	SMAX	SAV
d_a (eau) (g.cm^{-3})	$1,694 \pm 0,023$	$1,783 \pm 0,06$
d_a (Hg) (g.cm^{-3})	$1,674 \pm 0,03$	$1,804 \pm 0,06$
d_s (eau) (g.cm^{-3})	$2,7 \pm 0,722$	$2,726 \pm 0,09$
d_s (He) (g.cm^{-3})	$2,703 \pm 0,008$	$2,703$
d_s (Hg) (g.cm^{-3})	$2,587 \pm 0,028$	$2,601 \pm 0,04$
ϕ (eau) (%)	$37,252 \pm 0,705$	$34,586 \pm 1,15$
ϕ (He) (%)	$37,764 \pm 1,002$	$34,586 \pm 1,81$
ϕ (Hg) (%)	$35,293 \pm 1,589$	$30,66 \pm 1,11$
Cd	1,56	14,87

peut-être marquée par la géométrie de son réseau poreux (*i.e.* tortuosité).

Désaturation par évaporation

L’évaporation correspond à la transition entre la phase liquide et la phase vapeur. Ce processus dépend des paramètres externes tels que la température, l’humidité relative de l’air, mais aussi des propriétés intrinsèques du matériau. Cet essai a pour but d’étudier la désaturation des échantillons par évaporation. Il est développé plus en détails en Annexe C3. Les mesures de désaturation libre par évaporation ont été réalisées sur les mêmes échantillons, préalablement séchés, que ceux utilisés pour les mesures de capillarité, et d’absorption par immersion totale. Les résultats sont présentés sur la FIGURE 3.12. La désaturation totale par évaporation se produit sur un même intervalle de temps pour les deux échantillons SMAX et SAV. Cependant SMAX, contenant plus d’eau au début de l’expérience, est sujet à une évaporation plus rapide que celle de SAV. Ainsi, on observe deux régimes d’évaporation (FIGURE 3.12) pour les deux échantillons, et plus particulièrement pour SAV :

- une première phase où le flux d’évaporation est important et constant en fonction du temps. Cette phase correspond à l’évaporation de l’eau à la surface de l’échantillon. Le transfert de l’eau vers la surface est réalisé tant que l’alimentation capillaire de la surface compense la perte par évaporation (Dessandier, 2000).
- une seconde phase où le flux d’évaporation diminue progressivement dans le temps correspondant à un changement de régime. Ce flux est essentiellement contrôlé par la structure de la pierre (Jeannette, 1997), son réseau poreux, la tortuosité de celui-ci.

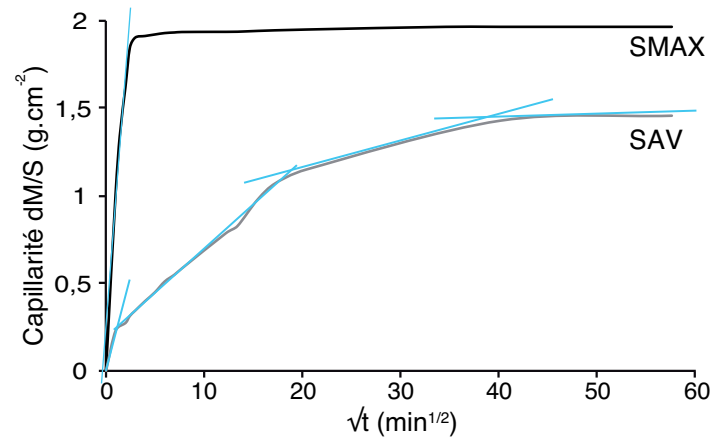


FIGURE 3.10 – Courbes de capillarité en fonction de la racine carrée du temps caractéristique d'un réseau unimodal (SMAX) et d'un réseau multimodal (SAV). Ce dernier est marqué par plusieurs ruptures de pente.

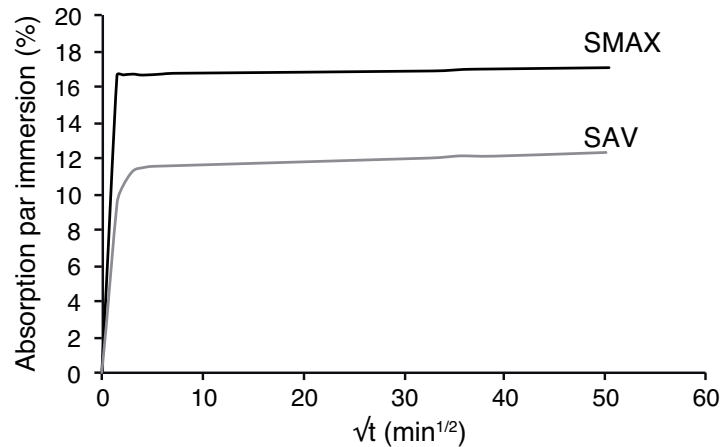


FIGURE 3.11 – Courbes d'absorption par immersion en fonction de la racine carrée du temps caractéristique des pierres de SMAX et SAV.

Perméabilité

La perméabilité désigne la facilité d'un matériau à se laisser traverser par un fluide dit « newtonien » (*i.e.* un fluide présentant un écoulement laminaire non turbulent, sous un gradient de pression). Ce paramètre est étroitement lié aux propriétés intrinsèques du matériau poreux et des conditions extérieures comme la pression appliquée et la nature du fluide traversant le milieu poreux (Mertz, 1991 ; David, 1991). La détermination de la perméabilité est reportée dans l'Annexe C4.

Les deux carbonates de cette étude ont des valeurs de perméabilité complètement différentes. En effet, le calcaire SMAX présente une très forte perméabilité de l'ordre de $1332,01 \pm 139,56$ mD tandis que la pierre SAV a une valeur qui oscille entre 14,2 et 1,2 mD, selon les échantillons (TABLE 3.2). Il y a au moins 2 ordres de grandeur de différence. Le calcaire

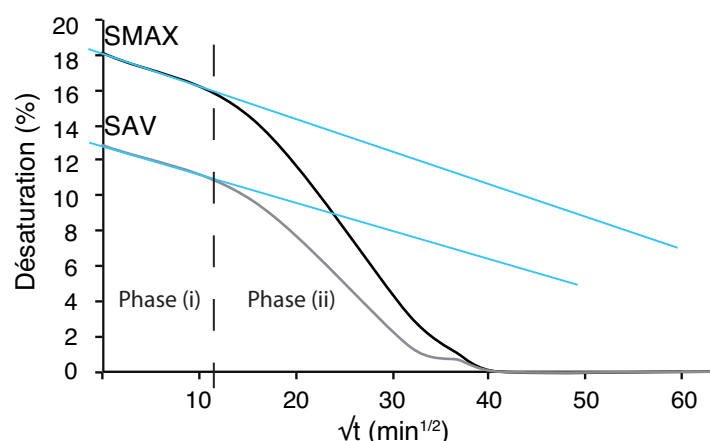


FIGURE 3.12 – Courbes de désaturation par évaporation en fonction de la racine carrée du temps caractéristique des pierres de SMAX et SAV où les deux régimes d'évaporation y sont représentés.

SMAX a une perméabilité cohérente avec sa porosité totale ainsi que sa distribution du volume poreux, présentant un écoulement relativement laminaire. La pierre SAV, quant à elle, présente une forte porosité totale, avec une distribution porale axée majoritairement sur les micropores due à l'effet « bouteille d'encre » : un effet de tortuosité peut apparaître dans ces échantillons diminuant ainsi la perméabilité des échantillons.

Propriétés acoustiques

La vitesse des ondes acoustiques (ondes P et S) est un très bon indicateur de la porosité des matériaux et de leur état de fissuration (Rémy, 1993 ; Fronteau, 2000). Elles dépendent également de la composition minéralogique du matériau, et de sa teneur en eau. La vitesse mesurée dans un matériau poreux est une moyenne de la vitesse des minéraux présents (*e.g.* 6060 m/s dans le quartz, 6300 m/s dans la calcite ; Carmichael, 1989) et du fluide présent dans le réseau poreux (*e.g.* 1500 m/s dans l'eau, 340 m/s dans l'air). Les valeurs des vitesses de propagation des ondes P et S sont reportées dans la TABLE 3.2 pour chaque type de pierre. Les mesures ont été réalisées à température ambiante sur des échantillons secs.

Il ressort de ces résultats que les deux pierres présentent des valeurs de vitesses relativement faibles, par rapport à leur composition minéralogique. Ceci est principalement dû à la présence d'une forte porosité. Les vitesses V_p mesurées pour le calcaire SMAX sont plus faibles ($2538,75 \pm 53,21 \text{ m.s}^{-1}$) à cause d'une plus forte porosité (37 %) par rapport à la pierre SAV ($2869,59 \pm 94,83 \text{ m.s}^{-1}$ pour $\sim 35 \%$). Il en est de même pour les vitesses V_s (TABLE 3.2).

Propriétés de conductivité thermique

Les mesures de conductivité thermique ont été effectuées à l'aide d'un TCS (Thermal Conductivity Scanning). Cette méthode repose sur la variation de température de la surface de l'échantillon suite à un apport de chaleur connu et contrôlé (Popov *et al.*, 1999). Le dispositif

TABLE 3.2 – Valeurs du coefficient de capillarité (C_{cap}), de la perméabilité (K) et des vitesses des ondes P (V_p) et S (V_s) des deux types de pierres (valeurs moyennes sur plusieurs échantillons et écart-types).

	SMAX	SAV
C_{cap} (g.cm ⁻² .min ^{-1/2})	0,763 ± 0,07	0,05 ± 0,004
K (mD)	1332,01 ± 139,56	12,16 ± 7,26
V_p (m.s ⁻¹)	2538,75 ± 53,21	2869,59 ± 94,83
V_s (m.s ⁻¹)	2019,57 ± 66,75	2056,81 ± 154,04

ainsi que le protocole expérimental est basé sur celui utilisé par Rosener (2007 ; cf. Annexe D). Des profils de mesures de conductivité thermique ont été réalisés sur les surfaces de chaque échantillon. En moyennant les profils, les conductivités thermiques des échantillons varient de 0,72 à 0,93 W.m⁻¹.K⁻¹ avec une valeur moyenne de 0,81 ± 0,03 W.m⁻¹.K⁻¹ pour les pierres SMAX. Quant au calcaire SAV, les conductivités thermiques oscillent entre 0,75 et 1,35 W.m⁻¹.K⁻¹ avec une moyenne de 0,98 ± 0,07 W.m⁻¹.K⁻¹. La valeur moyenne calculée est très cohérente avec celle de Derluyn (2012) qui est égal à 0,99 W.m⁻¹.K⁻¹.

Les phases minérales ont une conductivité thermique (Clauser et Huenges, 1995) bien spécifique comme par exemple :

- calcite : 3,4 W.m⁻¹.K⁻¹,
- quartz : 7,8 W.m⁻¹.K⁻¹.

Nos échantillons, principalement composés de calcite, et de quartz (pour SMAX) devraient avoir une conductivité thermique de l'ordre de 3 W.m⁻¹.K⁻¹. Cependant, leur très forte porosité (37 % pour SMAX et 35 % pour SAV) fait que la présence de l'air (0,02 W.m⁻¹.K⁻¹) est donc à prendre en compte : les pierres ont des valeurs de conductivité thermique plus faibles.

Comme expliqué dans le chapitre précédent, les relations entre la mirabilite et l'heptahydrate sont encore mal comprises. Dans le but de mieux les appréhender, plusieurs approches expérimentales ont été mises en oeuvre afin d'étudier leurs processus de cristallisation/dissolution ainsi que leurs transitions de phases. Notre travail expérimental est principalement basé sur des cycles de refroidissement/chauffage à des températures favorables à la formation de ces deux hydrates. Les différents protocoles expérimentaux, explicités ci-après, présentent les cycles de température réalisés sur :

- des solutions saturées de Na₂SO₄,
- des échantillons de SMAX et SAV préalablement saturés de la même solution.

3.3 Protocoles expérimentaux mis en oeuvre

Quatre protocoles ont été réalisés au cours de ce travail de recherche. Un premier protocole (protocole 1) a été mis en oeuvre sur des solutions pour une caractérisation infrarouge des

hydrates. Trois autres protocoles (protocoles 2, 3 et 4) ont également été réalisés afin d'identifier une signature thermique, acoustique et électrique pour chacune des phases impliquée dans les processus de cristallisation/dissolution.

3.3.1 Protocole 1 : spectroscopie infrarouge

Les mesures de spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF) consistent en l'étude de l'évolution d'un cristal de sel formé à partir d'un échantillon de Na_2SO_4 (solution + cristaux) soumis à des conditions d'évaporation. Le protocole concerne des solutions avec une concentration de 30 et 28% en poids. Durant l'expérience, l'échantillon évolue sous une température ambiante de l'ordre de 20 °C et une humidité relative de 55 % correspondant à l'humidité de l'air ambiant.

3.3.2 Protocole 2 : suivi de température et DSC

Ce protocole a été réalisé sur des solutions, ainsi que sur les pierres calcaires. Il consiste à réaliser des cycles de refroidissement/chauffage (basés et modifiés à partir de travaux antérieures) à des conditions favorables à la formation de SS10 et SS7 (Espinosa *et al.*, 2008 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008 ; Derluyn *et al.*, 2011 ; Saidov, 2012). Il permet ainsi de caractériser ces différentes phases via leur signature thermique. Ces cycles sont effectués sous des conditions d'exposition différentes : en système clos (pour les solutions) ou pseudo-clos (pour les pierres) et en système ouvert (*i.e.* soumis à l'évaporation). Deux méthodes analytiques ont été utilisées au cours de ce protocole : le suivi de température et la DSC. Cette dernière n'a été employée que pour des échantillons de solution en système clos.

Les échantillons utilisés pour le suivi de température sont placés dans une enceinte climatique (Binder MKF) où ils subissent des cycles de refroidissement/chauffage. Les cycles de température consistent à refroidir la solution, préalablement à +50 °C jusqu'à +5 °C où la température est maintenue constante pendant 2 h ; ensuite la solution est à nouveau refroidie jusqu'à -10 °C, où la température est également maintenue constante durant 2h avant de subir un réchauffement jusqu'à +50 °C. Une rampe de 0,25 °C/min est utilisée aussi bien pour le refroidissement que pour le réchauffement.

Ces mêmes cycles ont été effectués sur des cubes calcaires préalablement saturés par immersion totale dans une solution de sulfate de sodium de concentration identique.

3.3.3 Protocole 3 : suivi de température associé au suivi acoustique

Ce protocole diffère légèrement du précédent de par ses cycles de refroidissement/chauffage. En effet, les cycles consistent à refroidir les pierres (SMAX et SAV) préalablement saturés avec la solution à +50 °C jusqu'à +5 °C où la température est maintenue constante durant 4h avant de subir un réchauffement jusqu'à +50 °C durant 5h. Une rampe de 0,25 °C/min est également utilisée aussi bien pour le refroidissement que pour le réchauffement. Ces cycles sont réalisés en

système ouvert (soumis à l'évaporation). Deux méthodes analytiques ont été utilisées au cours de ce protocole : le suivi acoustique associé au suivi de température.

Les échantillons sont placés, tout au long de l'expérience, dans l'enceinte climatique (Binder MKF) où ils subissent plusieurs cycles de température.

3.3.4 Protocole 4 : suivi de température associé aux suivis acoustiques et électriques

La dernière approche expérimentale a été réalisée au CSIRO, sur des échantillons de calcaire SMAX. Elle a consisté également en des cycles de température. Cependant, n'ayant pas d'enceinte climatique dans le laboratoire, nous avons utilisé un bain marie pour maintenir la température à 40 °C (pour le chauffage) et un grand bac à glace pour créer un refroidissement. Les échantillons sont placés tout au long de l'expérience dans un dessiccateur où l'humidité relative (75 %) est constante et contrôlée par une solution de chlorure de sodium (Greespan, 1977). Les cycles consistent donc à refroidir l'échantillon préalablement saturé à +40 °C (dans le bain marie) jusqu'à ± 5 °C en plongeant le dessiccateur dans un grand bac contenant de la glace où la température est maintenue pendant au moins 6h avant de subir un réchauffement jusqu'à 40 °C, en plaçant le dessiccateur à nouveau dans le bain marie durant 10h. La rampe de température est non contrôlée aussi bien pour le refroidissement que pour la période de chauffage.

3.4 Méthodes et développements expérimentaux

3.4.1 Méthodes "classiques"

Les méthodes dites "classiques" correspondent aux méthodes qui n'ont pas demandé de développement particulier.

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par un échantillon. L'absorption d'énergie permet aux électrons des liaisons chimiques reliant les atomes du composant, de passer d'un état stable à un état excité. À partir des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, la spectroscopie infrarouge permet de caractériser les fonctions chimiques au sein du matériau. Dans cette étude, l'IRTF est ainsi principalement employée pour déterminer la composition de l'échantillon.

Principe

L'échantillon étudié est soumis à un rayonnement infrarouge dont le domaine d'énergie de vibration des molécules appartient au domaine infrarouge (moyen infrarouge) compris entre

2,5 et 25 μm de longueur d'onde (soit en termes de nombre d'onde : entre 4000 et 400 cm^{-1}). Lorsque la longueur d'onde associée au rayonnement infrarouge est proche ou égale à l'énergie de vibration d'une molécule du matériau, il y a absorption d'énergie. Cette absorption dépend essentiellement de la géométrie de la molécule ainsi que de sa symétrie. L'énergie absorbée est exprimée sous forme de bandes d'absorption qui correspondent à une vibration ou à une combinaison de vibrations pour une longueur d'onde donnée. Les positions de ces bandes vont dépendre de la différence d'électronégativité des atomes (*i.e.* la différence des charges entre les atomes) et aussi de leur masse. Un échantillon de composition chimique et de structure donnée va donc correspondre à un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques. Ces dernières permettront d'identifier et de caractériser le matériau analysé.

La méthode de mesure utilisée pour la spectroscopie IRTF est la réflexion totale atténuée (ATR). Cette méthode utilise un cristal ATR (diamant), un matériau transparent en infrarouge mais d'indice de réfraction élevé, qui facilite la transmission du rayonnement infrarouge. L'échantillon est placé directement sur le cristal ATR (FIGURE 3.13). La mesure s'appuie sur la loi de Descartes : le faisceau IR initial émis par la source pénètre le cristal puis se réfléchit au moins une fois à l'interface cristal- échantillon, il est ensuite dirigé vers le détecteur (Griffiths et De Haseth, 2007 ; Essendoubi, 2007). Une onde progressive, dite évanescente, est créée lors de la réflexion interne du rayonnement infrarouge dans le cristal ATR (FIGURE 3.13). Son absorption par l'échantillon sur une épaisseur de quelques micromètres va entraîner une atténuation de la réflexion totale. Le signal mesuré par le détecteur comporte toutes les longueurs d'onde qui ont été détectées et mesurées simultanément. Il est ensuite converti en un spectre infrarouge par transformée de Fourier pour séparer les longueurs d'onde.

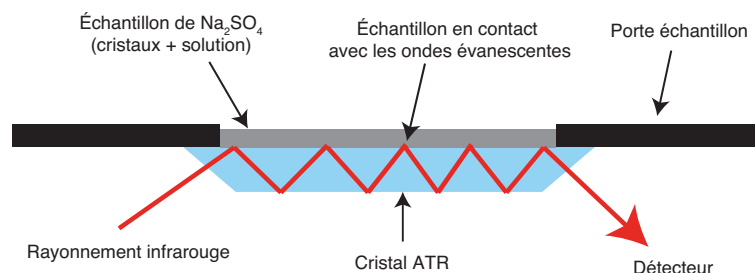


FIGURE 3.13 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la spectroscopie IRTF-ATR. Un échantillon (cristaux + solution) de Na_2SO_4 est placé directement sur le cristal ATR.

Les mesures par IRTF ont été réalisées avec un spectromètre Spectrum 100 de Perkin Elmer au Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH). Les spectres ont été enregistrés dans la région spectrale comprise entre 530 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} en moyennant le résultat de 10 spectres sur des échantillons de solution+cristaux de Na_2SO_4 . Les spectres obtenus sont ensuite enregistrés puis traités avec le logiciel du spectromètre.

Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La mesure par calorimétrie différentielle à balayage est utilisée pour étudier le comportement des matériaux soumis à des variations de température. Elle consiste à mesurer les températures et les flux de chaleurs associés aux transformations (réactions) et transitions de phases du matériau étudié en fonction du temps et de la température dans un environnement contrôlé. Des informations qualitatives et quantitatives sont ainsi obtenues à partir des processus exothermiques et endothermiques, au cours des transformations physiques et chimiques du matériau.

Principe

Le système de mesure est composé de deux capsules en aluminium dont l'une contient le matériau à analyser (ici, des échantillons de solution de l'ordre de 15-30 mg) et l'autre, vide, sert de référence. Les capsules sont hermétiquement scellées par écrasement mécanique. L'échange de matière avec l'extérieur est supposé nul lors de l'expérience. Les deux capsules sont ensuite placées à l'intérieur du four, sur des petites plateformes contenant chacune un thermocouple (FIGURE 3.14). Ainsi, le signal de température obtenu est converti en flux de chaleur. En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, la DSC va permettre d'estimer la quantité de chaleur absorbée ou dégagée au cours d'une réaction, pour calculer ensuite l'enthalpie de réaction (ΔH , cf chapitre 2).

Deux modes de préparations différents de la capsule en aluminium ont été utilisés pour les solutions : le porte-échantillon est préalablement nettoyé avec de l'eau déminéralisée, et séché soit avec de l'air comprimé, soit par évaporation (à température ambiante).

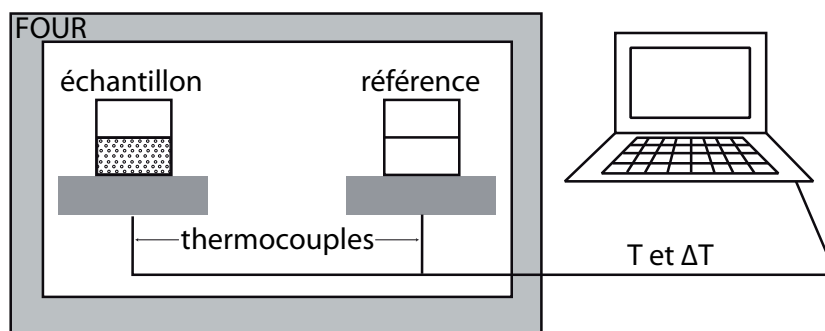


FIGURE 3.14 – Dispositif expérimental utilisé pour la DSC. Deux capsules, dont l'une contient l'échantillon et l'autre vide servant de référence, sont placées dans un four, sur de petites plateformes contenant chacune un thermocouple.

Les essais de DSC ont été effectués à l'aide d'une DSC Q100 de TA Instruments au Laboratoire de Physicochimie des Polymères et de Interfaces (LPPI) à l'Université de Cergy-Pontoise.

3.4.2 Développements expérimentaux

Cette partie est consacrée aux méthodes où des développements expérimentaux ont été effectués. Elle consiste

Suivi de la température

La température a ici été mesurée par des thermocouples de type K : c'est un capteur fréquemment utilisé pour mesurer la température. Il est relativement peu onéreux, et possède une plage de mesure étendue (de -270 à 1250 °C ; Asch, 2010) qui peut supporter une atmosphère oxydante.

Principe

Le fonctionnement d'un thermocouple est principalement basé sur l'effet Seebeck, un des principaux phénomènes thermoélectriques. Le thermocouple est constitué de deux matériaux conducteurs A et B différents : dans le cas du thermocouple type K, il est composé de Chromel/Alumel (Van Herwaarden et Sarro, 1986 ; Asch, 2010). Ces deux matériaux sont connectés à leurs deux extrémités aux températures T_1 et T_2 (FIGURE 3.15). Le principe de mesure de la température par thermocouple est de mesurer une différence de potentiel électrique (ou tension) du couple A-B induite par le gradient de température. La tension mesurée dépend de la nature des conducteurs A et B ainsi que des températures entre les jonctions T_1 et T_2 . La température T_1 de l'une des extrémités est connue et considérée comme la température de référence (T_{ref}). L'autre jonction de température T_2 est exposée dans la zone étudiée de température inconnue (T). Pour connaître la température inconnue (T), la mesure impose que la température de la jonction de référence (T_{ref}) soit connue. Toute incertitude sur T_{ref} induit une du même ordre de grandeur sur T. La tension mesurée (U_{AB} , en μV) s'exprime de la façon suivante :

$$U_{AB} = \int_{T_{ref}}^T (S_A - S_B) dT \quad (3.2)$$

où

- T_{ref} (en K) est la température de référence,
- T (en K) est la température de la zone à mesurer,
- S (en $\mu V.K^{-1}$) est le coefficient de Seebeck du matériau conducteur.

Il faut au préalable étalonner la valeur du coefficient de Seebeck du couple de conducteurs utilisé. La tension du couple A-B mesurée correspond à une force électromotrice (f.e.m.). Sa mesure ne nécessitant pas la circulation du courant dans le capteur, il n'y a pas d'autoéchauffement contrairement aux résistances thermométriques (Ash, 2010). Le thermocouple peut ainsi permettre la mesure de température de systèmes à faible inertie thermique ou encore à basse température (Asch, 2010).

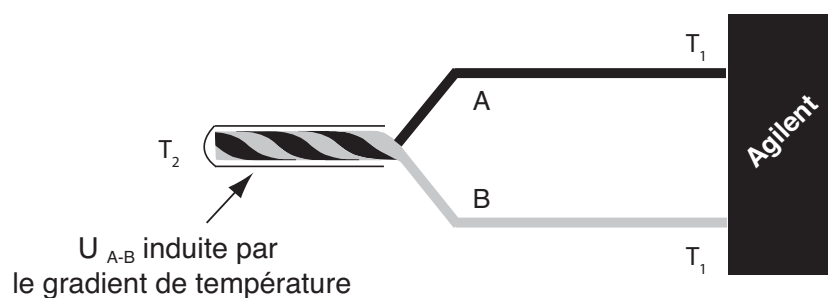


FIGURE 3.15 – Schéma du thermocouple.

La mesure de température par thermocouple est une mesure indirecte. Elle résulte d'une mesure de tension au niveau de la jonction entre les deux fils conducteurs. Il est donc très important de connaître la réponse du thermocouple utilisé en fonction de la température pour relier la différence de potentiel électrique mesurée à celle de la température. La précision, de cette dernière, dépend fortement du voltmètre utilisé.

Les enregistrements de température ont été réalisés avec une centrale d'acquisition de données Agilent Technologie modèle 34970A équipé de thermocouples de type K.

Instrumentation des solutions salines

Des échantillons de l'ordre de ± 10 ml (*i.e.* ± 12 g) de solution, pour le système ouvert, et de ± 2 ml (*i.e.* $\pm 2,5$ g) pour le système clos, sont versés dans un pilulier en verre de contenance maximale d'environ ± 25 ml. Chaque pilulier est équipé d'un thermocouple qui trempe directement dans la solution. Dans le cas du système ouvert, le thermocouple est maintenu à l'aide d'un ruban adhésif sur la surface extérieure du pilulier (FIGURE 3.16). Dans le cas du système clos, le couvercle du pilulier est percé afin de laisser passer le thermocouple dans la solution. Une colle (super glue3, Loctite) est utilisée pour combler l'interstice au milieu du couvercle afin d'avoir ainsi une bonne étanchéité dans le système. La température des solutions est contrôlée par l'enceinte climatique et est mesurée avec un pas de 1 seconde.

Instrumentation des pierres

Des échantillons de calcaires cubiques ($\sim 2,5$ cm d'arrête) pour les faciès SMAX et SAV ont été utilisés. Deux thermocouples sont fixés en surface et à l'intérieur de chaque échantillon (FIGURE 3.17). Un thermocouple est maintenu sur la surface du cube à l'aide de colle (super glue3, Loctite) pour avoir une bonne jonction entre les deux surfaces. Le second est placé au cœur de l'échantillon grâce à un trou qui a été préalablement foré, et rempli avec un mélange de chaux et de poudre provenant du forage de l'échantillon en question (Angeli, 2007). Ce mélange sert de colmatage permettant ainsi un bon couplage entre le thermocouple et la pierre calcaire. La température des échantillons est contrôlée par l'enceinte climatique. Elle est mesurée avec un pas de 1 seconde. Deux conditions d'exposition des échantillons, après immersion totale

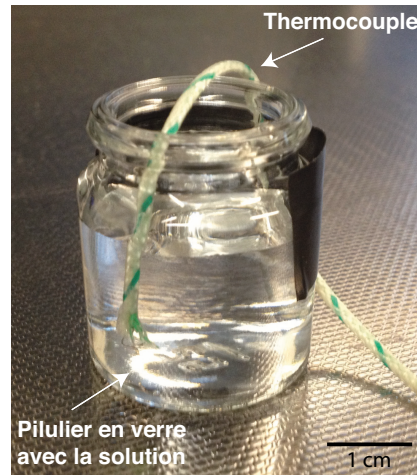
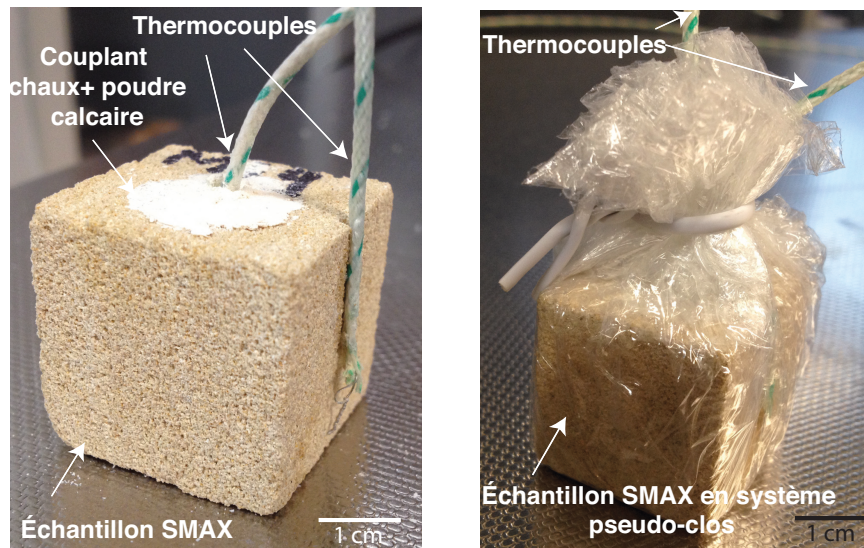


FIGURE 3.16 – Exemple de montage expérimental du suivi thermique sur les solutions en système ouvert.



(a) Exemple de montage en système ouvert

(b) Exemple de montage en système clos

FIGURE 3.17 – Montages expérimentaux du suivi de température sur le calcaire SMAX.

dans la solution saline, ont été choisies :

- en système ouvert : les échantillons sont soumis à l'évaporation ; FIGURE 3.17a)
- en système pseudo-clos : les échantillons sont recouverts de papier cellophane et fermés avec un collier plastique afin d'éviter au maximum l'effet de l'évaporation ; FIGURE 3.17b).

Analyse du signal de température

Dans toutes les expériences, le signal de température de l'enceinte est utilisé comme référence. Les données brutes de température paraissent relativement bruitées (FIGURE 3.18a). Ceci est probablement dû à l'activité périodique du ventilateur de l'enceinte climatique. Afin de séparer le signal de température du bruit de l'enceinte climatique, un filtre basse fréquence a été appliqué sur les signaux brutes. Il s'agit dans un premier temps d'obtenir le spectre de fréquence du signal bruité en utilisant une transformée de Fourier rapide. Dans un second temps, l'analyse spectral permet l'identification des fréquences caractéristiques du bruit. Ensuite, un filtre adapté est appliqué (FIGURE 3.18b).

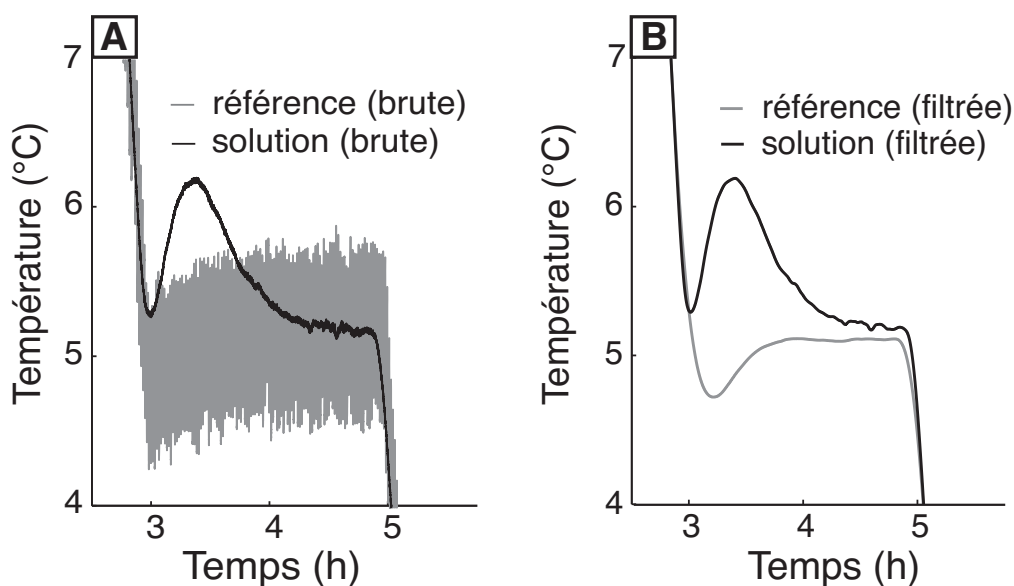


FIGURE 3.18 – Traitement du signal : Température versus temps pour la référence et la solution. (a) données brutes, (b) données après application du filtre.

Suivi acoustique actif

La propagation des ondes ultrasonores dans un solide est basée sur la théorie de l'élasticité. Il existe deux types d'ondes élastiques polarisées selon deux directions perpendiculaires : l'onde longitudinale de compression, ou onde P, et l'onde transversale de cisaillement, ou onde S. La vibration des particules associée à l'onde P se fait parallèlement au sens de propagation de l'onde. Tandis que dans le cas de l'onde S, la vibration des particules perpendiculairement au sens de propagation de l'onde. Les vitesses de propagation des ondes P et S sont fortement contrôlées par l'architecture du milieu poreux : volume, géométrie des pores ; elles sont aussi fortement influencées par le degré de saturation du réseau. La vitesse de l'onde P et de l'onde S s'exprime en fonction des constantes élastiques et de la densité du milieu (Gueguen et Palciauskas, 1992) :

$$V_P = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}\mu}{\rho}}; \quad (3.3)$$

$$V_S = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}; \quad (3.4)$$

avec

- K le module d'incompressibilité (en Pa),
- le module de cisaillement (en Pa),
- la masse volumique (en kg.m⁻³).

Ces paramètres dépendent de la lithologie, de la porosité, de la pression, de la température ainsi que de la saturation en fluide (Gueguen et Palciauskas, 1992).

Principe

Les transducteurs utilisés au cours de cette étude sont des céramiques piézoélectriques panametrics-NDT. Ces transducteurs cylindriques (15 mm de diamètre et 17 mm de hauteur) ont une fréquence de résonance de l'ordre de 1 MHz (FIGURE 3.19). La qualité des enregistrements des signaux des ondes P et S dépend en partie de l'interface entre le transducteur et l'échantillon. Un couplant est utilisé pour combler les vides et les irrégularités sur la surface de l'échantillon au contact avec le transducteur. Ce couplant a pour but, d'une part, de faire adhérer le transducteur sur la face de l'échantillon, et d'autre part, de faciliter la propagation de l'onde à l'intérieur du matériau. Nous avons choisi d'utiliser la graisse de silicone pour la mesure des ondes P, et du miel pour les ondes S. Ces deux couplants permettent une bonne transmission de l'onde P et S respectivement (Couvreur et Thimus, 1996). De plus, ils peuvent être utilisés dans les gammes de température de nos expériences (entre 50 °C et 5 °C).

La mesure de la propagations des ondes consiste à coupler à un échantillon avec deux transducteurs piézoélectriques face à face : l'un des transducteurs est l'émetteur de pulse généré par un générateur d'impulsions électriques (Physical Acoustic Corporation, PAC) ; l'autre est le récepteur sur la face opposée. L'onde réceptionnée est convertie en un signal électrique par le transducteur. Celui-ci est amplifié à l'aide d'un préamplificateur externe de 40 dB (PAC) puis numérisé et visualisé sur un oscilloscope numérique (Handyscope HS3) piloté par ordinateur. La génération de l'impulsion est déclenchée à l'aide d'un module Arduino qui est programmé à produire des impulsions électriques à une périodicité donnée (toutes les 5 secondes). A partir de la mesure du temps écoulé t (en s) entre l'émission, représentée par une impulsion ou un artefact (impulsion i au temps t_i , FIGURE 3.20) et l'arrivée de l'onde (onde P, au temps t_p , FIGURE 3.20), sur le signal enregistré, et de la distance L entre les deux transducteurs, la vitesse de propagation de l'onde peut être estimée : $V=L/t$.

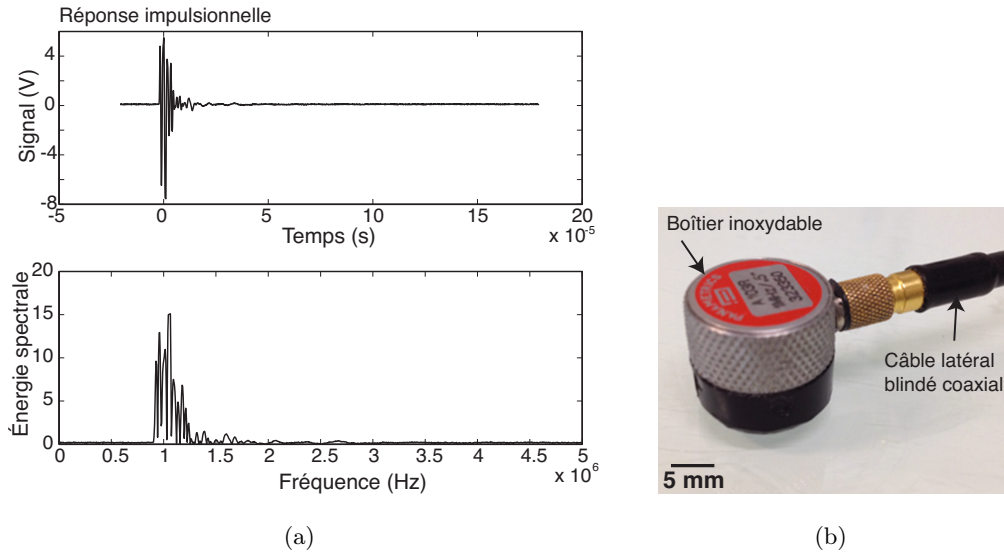


FIGURE 3.19 – (a) Réponse impulsionnelle d'un transducteur à une source Nielsen et son spectre en fréquence; (b) Transducteur à câblage latéral utilisé pour nos expériences.

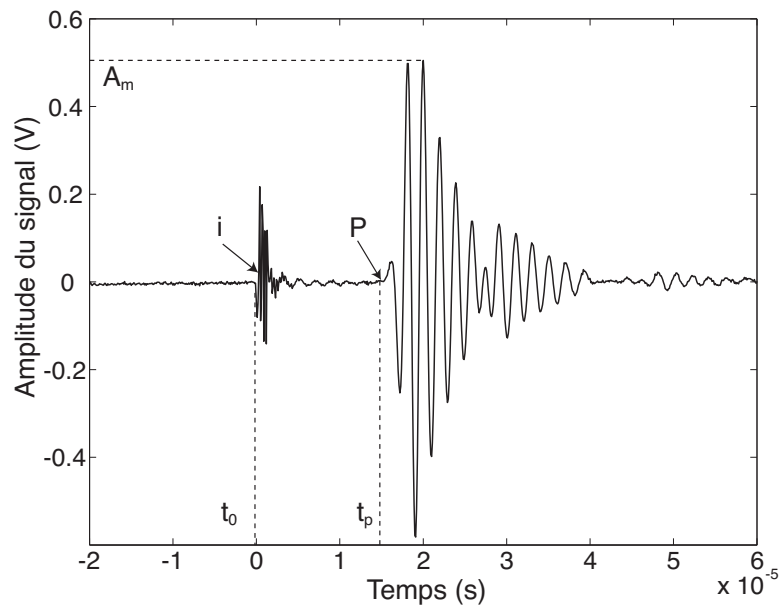


FIGURE 3.20 – Exemple de signal acoustique enregistré durant les cycles de température sur la pierre calcaire SMAX.

Instrumentation des échantillons

Des échantillons parallélépipèdes ($3,5 \times 4,5$ cm² de base et 7 cm de hauteur) ont été utilisés au cours de ce travail. Le montage acoustique est composé de deux transducteurs piézoélectriques placés parallèlement par rapport au litage des échantillons. Les transducteurs sont fermement maintenus grâce à un montage en PVC (FIGURE 3.21). Ce dernier est constitué de deux plaques en PVC où les transducteurs sont emboîtés. En se resserrant (grâce à des

écrous papillons), les deux plaques vont permettre un bon contact entre les transducteurs et l'échantillon. De plus, des pivots en PVC sont fixés à la base du montage de manière à maintenir l'échantillon en place durant toute la durée de l'expérience.

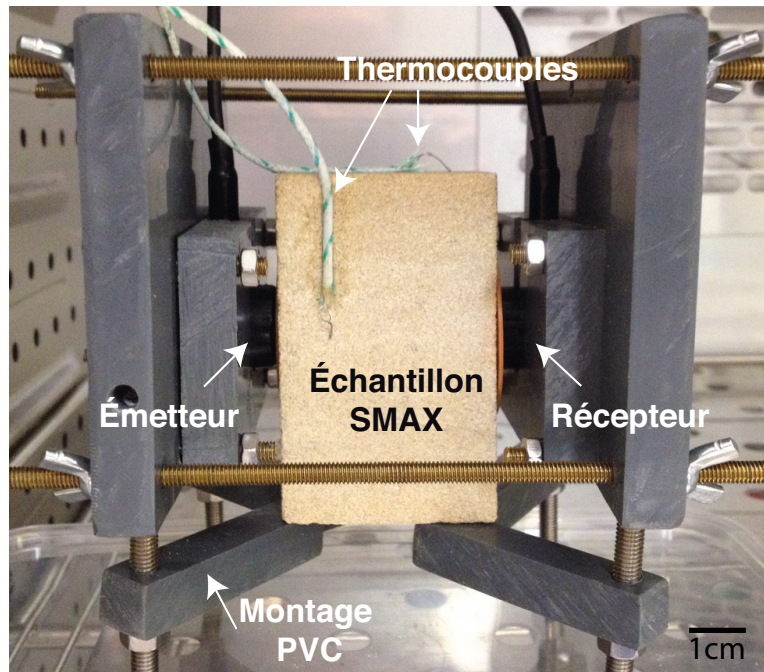


FIGURE 3.21 – Exemple de montage expérimental du suivi acoustique sur la pierre calcaire SMAX.

Effet de la température sur les systèmes instrumentaux

Un essai de couplage entre deux transducteurs a été réalisé afin d'observer l'effet de la température sur la réponse des transducteurs. La graisse de silicone a été utilisée en tant que couplant entre les deux capteurs acoustiques. Le test consiste à mesurer des signaux acoustiques à différentes températures, entre 50 et 5 °C. Les signaux des températures maximales (*i.e.* température limite des cycles de refroidissement/chauffage) sont présentés dans la FIGURE 3.22. On peut ainsi constater que l'amplitude du signal décroît avec la température. Cette décroissance est également observée sur l'amplitude de la fréquence de résonance des transducteurs. Ceci a déjà été observé par Samulionis *et al.* (2007) et Kobayashi *et al.* (2009) sur différents type de céramiques.

Suivi de la résistivité électrique

La résistivité électrique ($\Omega.m$) d'un matériau traduit sa capacité à s'opposer au passage du courant électrique lorsque ce dernier est soumis à une tension. La méthode de spectroscopie d'impédance a été ici utilisée afin de la déterminer. Cette technique dépend du domaine fréquentiel et est le plus souvent désignée sous la forme d'impédance à courant alternatif (AC impedance ou complexe d'impédance). La méthode implique l'application d'une perturbation

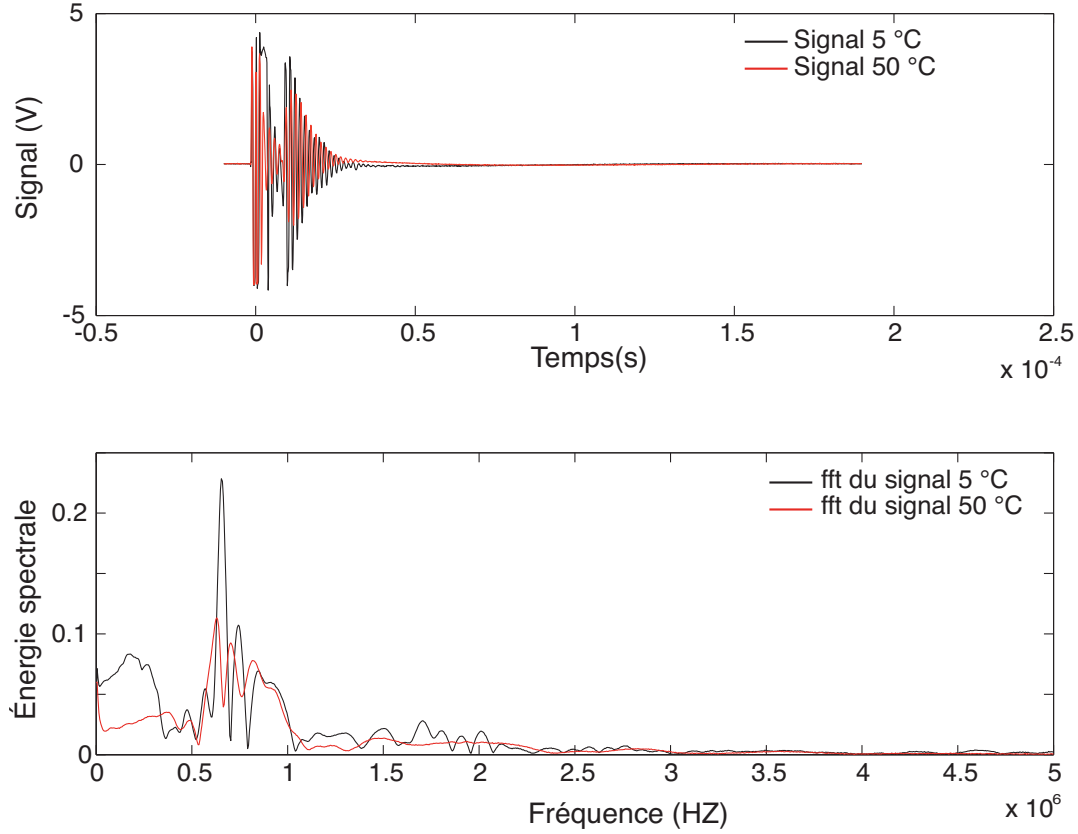


FIGURE 3.22 – Réponse, en temps et en fréquence, des transducteurs aux variations de température : à 50 °C et 5 °C.

sinusoïdale de potentiel ou de courant à l'échantillon. La mesure de la réponse permet ensuite d'avoir la magnitude de l'impédance et le déphasage des deux signaux en fonction de la fréquence du signal appliqué.

Principe

Le circuit est alimenté par un courant sinusoïdale de forme $I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi)$. La réponse en tension du système est mesurée et considérée de la forme suivante $\nu_t = \nu_0 \sin(\omega t)$. En utilisant ces deux grandeurs, l'impédance électrique complexe, notée $Z(t)$, du système est donnée dans le domaine fréquentiel par :

$$Z(t) = \frac{\nu_0}{I_0} \cdot \exp j\varphi \quad (3.5)$$

Avec

- ν_0 (en V) l'amplitude maximale de la tension,
- I_0 (en A) l'amplitude maximale du courant,
- φ le déphasage ou phase à l'origine (en radians).

En balayant une gamme de fréquences donnée, fréquence par fréquence, une bonne estimation de l'impédance électrique complexe du système peut être obtenue. L'impédance complexe $Z(t)$ peut être représentée à partir de la somme d'une partie réelle et d'une partie imaginaire :

$$Z(t) = Z' + Z''; \quad (3.6)$$

où

- Z' est la partie réelle correspondant à la résistance,
- Z'' la partie imaginaire correspondant à la réactance.

L'impédance Z peut être analysée à partir de plusieurs modes de représentations graphiques (Macdonald et Johnson, 2005 ; Kahraman et Alber, 2006) qui sont :

- le diagramme de coordonnées cartésiennes ou polaires à partir des parties réelle et imaginaire de l'impédance,
- le diagramme de plan complexe ou "Cole-Cole",
- le diagramme de Brode.

Ces représentations graphiques sont clairement détaillées par Macdonald et Johnson (1987).

Les valeurs de résistivité électrique ρ (en $\Omega.m$) ont été calculées à partir de l'équation suivante, en utilisant la résistance R (en Ω) et la géométrie de l'échantillon (S la surface en m^2 et L la longueur, en m) :

$$\rho = R \cdot \frac{S}{L}. \quad (3.7)$$

Un impédancemètre Autolab, piloté par le logiciel FRA, été utilisé pour les mesures électriques .

Instrumentation

Une configuration à 2 électrodes a été utilisée pour notre étude. Une tension de 100 mV et sept fréquences variant de 10 Hz à 10 kHz ont été appliquées aux échantillons, toutes les 60 sec, à des températures ambiantes variables (entre 40 et 5°C). Pour chaque fréquence appliquée, la température du milieu a été mesurée, à l'aide d'un thermocouple ; la température joue un rôle important sur la conductivité électriques des matériaux.

Le montage électrique consiste à placer deux électrodes en argent sur chaque extrémité des échantillons (FIGURE 3.23). Elles sont fermement maintenues à l'aide d'un serre-joint.

3.5 Conclusion

Les matériaux ainsi que les différentes méthodes et développements expérimentaux adaptés sur les solutions salines et les pierres calcaires ont été présentés dans ce chapitre. Les deux pierres utilisées au cours de cette thèse sont des matériaux largement utilisés dans le patrimoine bâti (dans la construction, ou dans la restauration). Ces deux faciès calcaires sont caractérisés par une forte porosité totale connectée. Leur domaine poreux est cependant structuré de

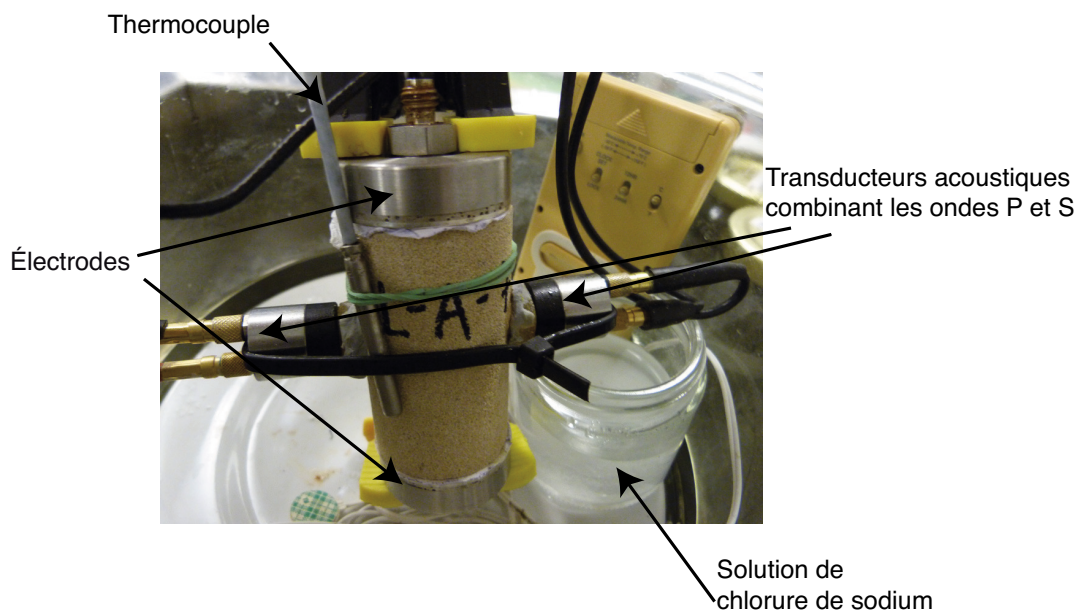


FIGURE 3.23 – Montage expérimental pour le suivi électrique des échantillons SMAX. Il est associé au suivi acoustique et de température.

manière très différente. En effet, la pierre SMAX possède un réseau poreux unimodal à dominance macroporeuse tandis que le calcaire SAV a une distribution porale multimodale basée sur les micropores dû à l'effet « bouteille d'encre ». Ces deux types de réseau poreux affirment des caractéristiques pétrophysiques différentes (coefficient de capillarité, perméabilité, vitesses des ondes acoustiques) pour les deux pierres calcaires. La caractérisation de ces deux pierres (de part la description pétrographique, la morphologie du réseau poreux,...) est importante pour comprendre leur altération par les sulfates de sodium au cours des cycles de température. Quatre protocoles expérimentaux, mis en oeuvre sur les solutions salines et les pierres calcaires, ont été présentés. Ces procédures ont eu pour but de faire cristalliser les hydrates de sulfates de sodium. Plusieurs méthodes sont utilisées afin de suivre les processus de cristallisation/dissolution de ces phases. Le suivi thermique est la base de notre travail. Il a pour objectif de caractériser une signature thermique pour chaque phase. Cette méthode est associée à des méthodes de suivi acoustique et électrique permettant de mesurer les changements des propriétés physiques du milieu au cours des transitions de phases.

Chapitre 4

Résultats expérimentaux : le suivi thermique

4.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux des études des processus de cristallisation et de dissolution qui ont été suivis à l'aide de mesures de température. Pour ce faire, les solutions salines ainsi que les pierres saturées par cette même solution ont été soumises à des cycles de refroidissement/chauffage au cours desquels des transitions de phases ont été observées. Le suivi thermique a donc pu enregistrer des signatures de température associées à ces changements de phases.

4.2 Cristallisation et dissolution des sels à partir de solutions salines

4.2.1 Mirabilite and heptahydrate characterization from infrared spectroscopy and temperature monitoring (article 1 : Proceeding)

Le principe consiste en la réalisation de cycles de températures sur des solutions salines pseudo-confinées dans des conditions favorables à la formation de l'heptahydrate. La température est mesurée afin d'obtenir une signature thermique de cette phase. En parallèle, des analyses par spectroscopie IRTF ont été menées sur des échantillons de solutions dans le but d'étudier les transitions de phases se produisant au cours de l'évaporation quasi totale de la solution.

Ce travail a pour but l'étude des phases cristallines et leurs transitions dans des conditions environnementales contrôlées (température et humidité relative, HR). Les changements de phase, dans un cristal de sel provenant d'une gouttelette de solution de sulfate de sodium (28 et 30 wt % de Na_2SO_4) soumis à l'évaporation, sont observés en utilisant la spectroscopie FTIR-ATR. Comme les hydrates de Na_2SO_4 contiennent plus de molécules OH que la phase anhydre, la bande d'absorption OH permet la distinction entre ces deux types de phases. Le signal de température est mesuré à l'aide d'un thermocouple de type K placé dans une solution de sulfate de sodium (28 et 30 wt % de Na_2SO_4) qui est refroidi de 40 °C à +5 °C. Lorsque la température diminue, les événements de cristallisation sont enregistrés par le signal de température. Selon les expériences de suivi de température, la phase heptahydratée cristallise plus facilement que la mirabilite. L'importance des conditions environnementales et la mise en place du protocole sont discutées. L'approche de ces méthodes peut nous aider à comprendre la séquence de cristallisation des sulfates de sodium dans le but de mieux appréhender les dégâts de la pierre de construction.

Mirabilite and heptahydrate characterization from infrared spectroscopy and thermal data*

Mélanie Denecker ⁽¹⁾, Ronan L. Hébert ⁽¹⁾, Ann Bourgès ⁽²⁾, Beatriz Menendez ⁽¹⁾, and
Eric Doehne

⁽¹⁾ *Géosciences et Environnement Cergy, Université de Cergy-Pontoise, F-95031 Cergy-Pontoise cedex.*

Contact author: melanie.denecker@u-cergy.fr

⁽²⁾ *Laboratoire de Recherche des Monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs
sur Marne, France*

⁽³⁾ *Conservation Sciences, Pasadena, CA, USA*

*Proceeding of the 12th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone

Abstract

Sodium sulfate is widely regarded as the most damaging salt for porous building materials. To understand this complex and incompletely understood phenomena, it is important to predict which phases will crystallize under a range of environmental conditions and which phase transitions will cause damage. In this study we present data on the crystallization of sodium sulfate hydrates from infrared spectroscopy and temperature data.

This work documents the crystalline phases and their transitions under controlled environmental conditions (temperature and relative humidity, RH). The phase changes in a salt crystal coming from a droplet of sodium sulfate solution (28 and 30 wt. % of Na_2SO_4) subjected to evaporation are observed using FTIR-ATR spectroscopy. As Na_2SO_4 hydrates contains more OH content than anhydrous phase, the OH absorption band enables the distinction between these two types of phases. The temperature signal are acquired using a type K thermocouple in a solution of sodium sulfate (28 and 30 wt. % of Na_2SO_4) that is cooled down from $+40^\circ\text{C}$ to $+5^\circ\text{C}$. As the temperature decreases, crystallization events are recorded through the temperature signal. According to temperature monitoring experiments, heptahydrate crystallizes more easily than mirabilite.

The importance of the environmental conditions and the protocol establishment are discussed. The approach of these methods can help us to understand the crystallization sequence of sodium sulfates and later better apprehend the damage of building stone.

Keywords: Sodium sulfate, crystallization, FTIR-ATR spectroscopy, thermocouple

1 Introduction

Sodium sulfate attack is one of the most damaging decay phenomena for building stones. The main damage results from the cyclic crystallization of salts in pores (Goudie and Viles, 1997), especially hydrates which crystallize rapidly at a high supersaturation (Rodriguez-Navarro *et al.*, 2000; Tsui *et al.*, 2003; Steiger and Asmussen, 2003; Flatt, 2002). The study of sodium sulfate crystallization ultimately aims at preventing salt deterioration of important building materials in order to improve the conservation of cultural heritage and also any kind of construction.

Sodium sulfates occur as several phases: the decahydrate (mirabilite, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$) and the anhydrous (thenardite, Na_2SO_4) phases crystallize under normal ambient conditions (figure 1). A second hydrate (heptahydrate, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 7\text{H}_2\text{O}$) was noted in the middle of the 19th (Loewel, 1850) and is metastable. Several studies (Loewel, 1850; De Coppet, 1901; Hartley *et al.*, 1908) showed that heptahydrate crystallizes first during cooling of a bulk solution, rather than mirabilite. The heptahydrate can be obtained either by cooling a sodium sulfate solution (Hamilton and Hall, 2008; Derluyn *et al.*, 2011) or a material whose pores

are saturated with a sodium sulfate solution (Rijniers *et al.*, 2005; Hamilton and Hall, 2008; Hamilton *et al.*, 2008; Espinosa-Marzal and Scherer, 2008).

In the present study we perform temperature cycles on sodium sulfate solutions under confined conditions in order to crystallize the hydrates of sodium sulfate. During these cycles we record the temperature of the solution in order to observe exo and/or endothermic reactions that are linked to important phase transitions. We also use Fourier Transform Infrared Attenuated Total Reflection (FTIR-ATR) in order to investigate the crystallization changes from droplets of sodium sulfate solution during evaporation.

In the following section, the experimental approaches by FTIR-ATR and temperature monitoring are described. Then the experimental results for each method are discussed and the importance of environmental conditions and testing protocols are emphasized.

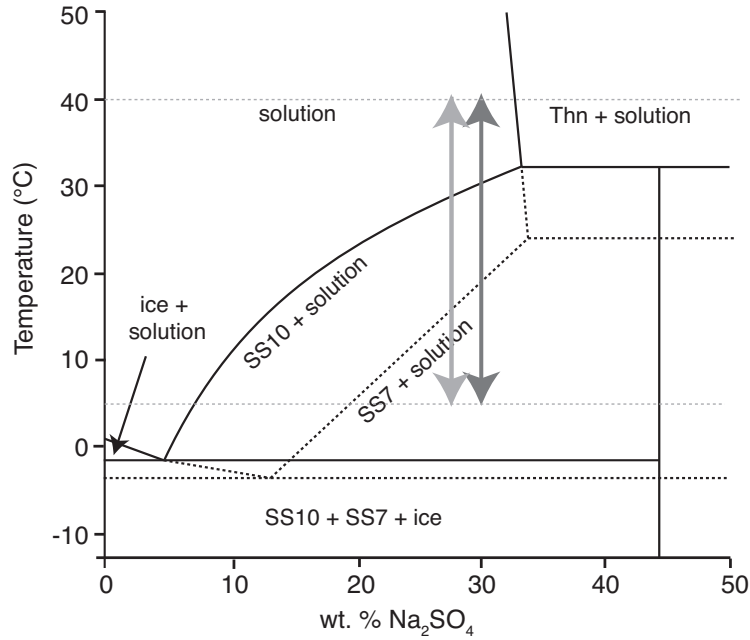


Figure 1: Na₂SO₄-H₂O phase diagram (after Negi and Anand, 1985; with the solubility data tabulated in Garrett, 2001; Brand, 2009) at room pressure showing stable (solid lines) and metastable (dashed lines) phase boundaries. The different domains such as thenardite (thn), mirabilite (SS10) and heptahydrate (SS7) are represented. The solutions, with 28 and 30 wt. % of Na₂SO₄ (respectively light gray and dark gray lines), are cooled down from +40 to +5 °C through the mirabilite and heptahydrate solubility lines.

2 Experimental approaches

2.1 Material

Na_2SO_4 solutions with a concentration of 28 and 30 wt. % of Na_2SO_4 are prepared using anhydrous Na_2SO_4 (Natriumsulfat ROTH, $\geq 99.0\%$) dissolved in demineralized water at $+60^\circ\text{C}$. Droplets of about $\sim 100\ \mu\text{l}$ are used in the case of FTIR-ATR spectroscopy, whilst we used volumes of 30 ml of solution for the temperature monitoring.

2.2 FTIR-ATR spectroscopy

FTIR-ATR spectra were measured using a Perkin-Elmer, Spectrum 100 FTIR-ATR. Spectra were acquired in the wavenumber interval of $530\text{--}4000\ \text{cm}^{-1}$ with a spectral resolution of $4\ \text{cm}^{-1}$. Each spectrum was recorded from the accumulation of 10 scans of a sample set on the ATR crystal. All measurements were made at $55 \pm 3\%$ of relative humidity (RH) corresponding to the room RH.

The aim of this measurement consists to investigate the evolution of the crystal formed from a droplet of Na_2SO_4 solution at room temperature ($T = 20 \pm 0.5^\circ\text{C}$) under evaporation condition. A solution droplet, initially at 60°C , is placed on the ATR platinum which is at room temperature (figure 2). The spectra are recorded immediately as soon as the crystallization of the first salt crystal takes place and after different time of evaporation step.

An infrared spectrum gives a fingerprint of a sample with absorption bands. Each absorption band corresponds to the frequencies of vibration between the chemical bonds of a specific atom making up the material. Each material has a specific combination of atoms which produce a typical infrared spectrum.

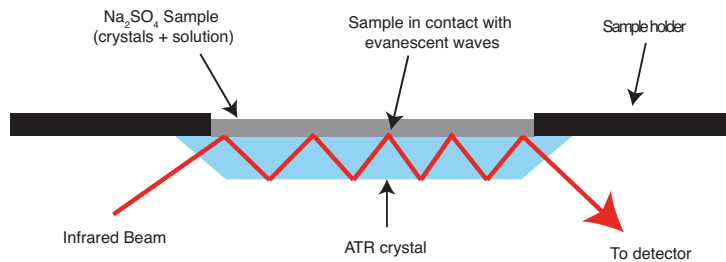


Figure 2: Protocol device used for FTIR-ATR spectroscopy. Droplet of Na_2SO_4 solution is put directly on the ATR crystal.

2.3 Temperature monitoring

A serie of 3 temperature cycles was performed using a climatic test chamber Binder MKF with a program control (figure 3). The temperature range of the climatic chamber is $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ up to $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$ with an accuracy of $\pm 1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, and the RH range is between 10 % and 98 % RH with a precision of $\pm 2.0\text{ \% RH}$. The RH was neglected as the experiment was performed under confined conditions.

The test is composed of cooling/heating cycles based on previous works that were proven to be efficient to crystallize heptahydrate (Hamilton and Hall, 2008; Derluyn *et al.*, 2011). It starts at $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ with an cooling phase down to $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$, where the temperature, very close to the heptahydrate supersolubility line, is maintained during 10 hours. The cooling phase aims to crystallize the heptahydrate. A rate of $0.33\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ was used for the cooling as well as for the heating. The temperature of the samples was measured with a precision of $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, *via* a type K thermocouple that was dipping into the solution at the bottom of the bottle. The temperature was recorded every 5 seconds using a data logger (Agilent).

Basic analysis was performed on the temperature signal of the climatic chamber (reference) and the solution samples. A frequency filtering was applied in order to remove the noise probably related to the periodic activity of the climatic chamber.

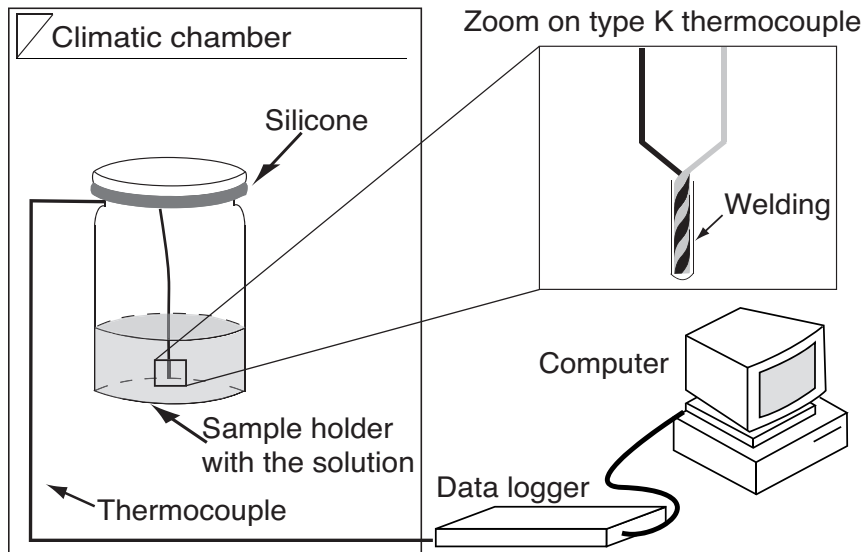


Figure 3: Experimental set-up for the temperature monitoring: samples are placed in a climatic chamber (Binder) where they undergo cooling/heating cycles. The temperature is recorded via a type K thermocouple that dips into the solution. A silicon sealant joint is dispatched around the cap of the bottle in order to obtain the best confinement of the sodium sulfate solutions.

3 Results

3.1 Crystallization from Na_2SO_4 droplets

Figures 4a and 4b present FTIR-ATR spectra of sodium sulfate crystals coming from a droplet of solution at room temperature after different times of evaporation. Each spectrum corresponds to an average spectrum from the accumulation of multiple spectra sampled in a given surface. The response is characteristic to each component of the sample studied. The absorption in the regions $1575\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ and $3650\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ show the presence of ν -OH bonds (Weiss 1969), respectively ν_1 -OH and ν_2 -OH, which correspond to two different modes of vibration between -OH bonds. Those at $580\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ (Weiss 1969) and $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ (Durie and Milne 1978; Tong et al 2010) correspond to the part of -SO_4^{2-} bonds, respectively $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ and $\nu_2\text{-SO}_4^{2-}$. The band size in the spectrum can be considered as a direct indication of the amount of material present.

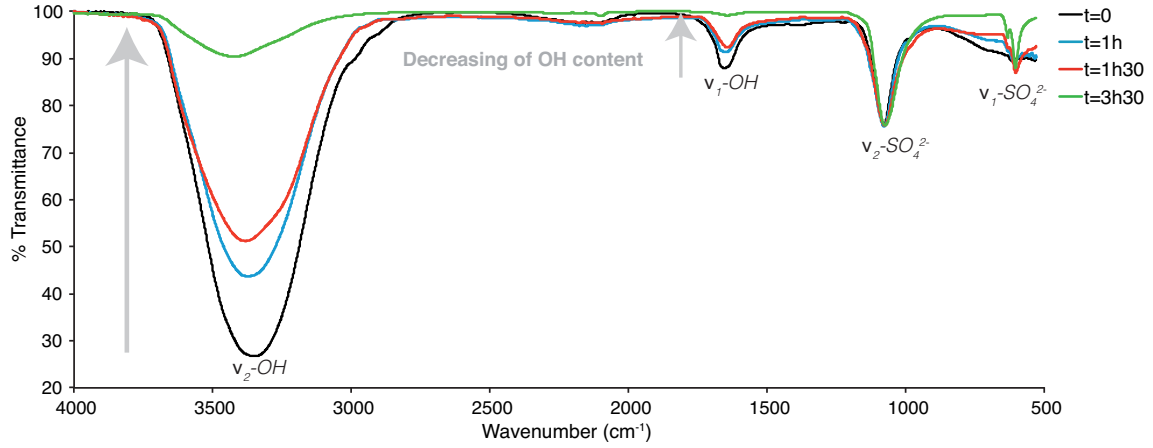
Figure 4a shows FTIR-ATR spectra of crystal from a droplet of solution with 28 wt. % of Na_2SO_4 . It indicates a decreasing of the ν_1 -OH and ν_2 -OH bands intensity from $t=0$ to $t=3\text{h}30$ with a band shift from 3350 to 3422 cm^{-1} for ν_2 -OH. This decreasing in bands intensity consists to a decreasing of OH content. The intensity of the $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ band develops strongly after $t=1\text{h}30$. The $\nu_2\text{-SO}_4^{2-}$ band remains the same during all the experiment.

Figure 4b presents FTIR-ATR spectra of crystal from a droplet of solution with 30 wt. % of Na_2SO_4 . It shows an increasing of the ν_1 -OH, ν_2 -OH and $\nu_2\text{-SO}_4^{2-}$ bands intensity from $t=0$ to $t=2\text{h}$ corresponding to an increasing of OH and SO_4^{2-} contents. After $t=2\text{h}$, the ν -OH bands intensity highly decreases and the ν_2 -OH band moves from 3345 to 3400 cm^{-1} whilst the $\nu\text{-SO}_4^{2-}$ bands remain constant (*i.e.* the $\nu_2\text{-SO}_4^{2-}$ band) and/or intensifies (*i.e.* the $\nu_1\text{-SO}_4^{2-}$ band) as it has been observed in figure 4a.

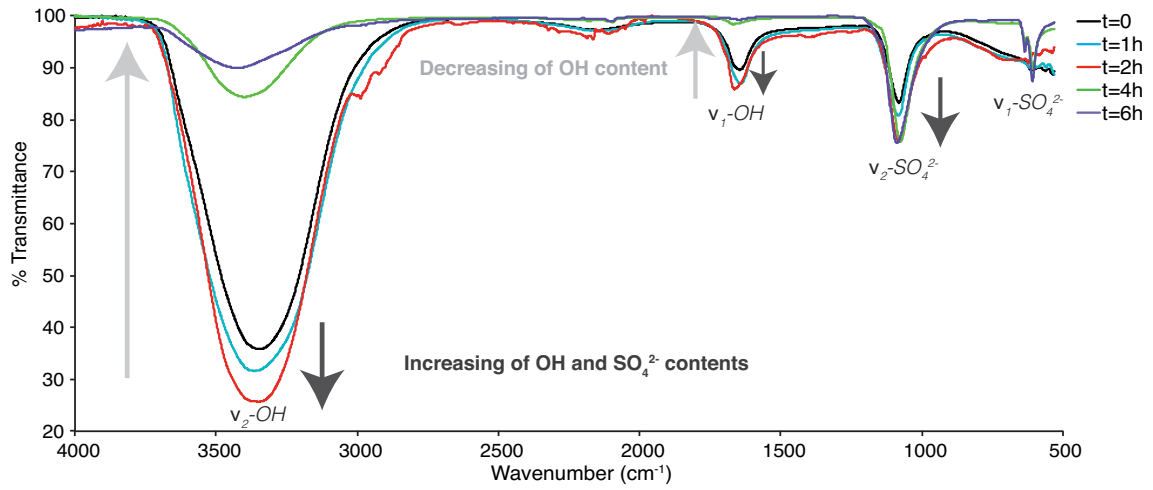
3.2 Crystallization from Na_2SO_4 solutions

In figure 5, the temperature signal of the climatic chamber (*i.e.* temperature reference, black curve) and the solution samples of two different concentrations (*i.e.* 28 and 30 wt. % of Na_2SO_4 , respectively green and red curves) are represented.

During the first cycle, the temperature signal of the solution with 28 wt. % of Na_2SO_4 follows that of the reference during the cooling from $+40\text{ }^\circ\text{C}$ to the plateau at $+5\text{ }^\circ\text{C}$ where a temperature peak is observed. It forms a smooth and asymmetrical peak starting at $\sim 5.56\text{ }^\circ\text{C}$. This peak occurs over a large period of time ($\sim 155.45\text{ min}$) and has a low height (peak maximum $\sim 0.69\text{ }^\circ\text{C}$). It is characterized by a progressive and slow temperature increase. Once the exothermic peak is over, the temperature signal of the solution joins that of the reference. During the heating stage to back at $+40\text{ }^\circ\text{C}$, we can observe a slight shift of the temperature



(a) Infrared spectra for the 28 wt. % of Na_2SO_4 solution vs wavenumber (cm^{-1}) under T and RH constant



(b) Infrared spectra for the 30 wt. % of Na_2SO_4 solution vs wavenumber (cm^{-1}) under T and RH constant

Figure 4: Infrared spectra are made on crystals forming in the Na_2SO_4 droplet at room temperature ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) and room RH ($55\text{ \%} \pm 2\text{ \%}$). The $t=0$ curve is the occurrence of the first crystal. The crystal remains at room temperature and RH during the all experiment.

signal of the solution starting at $\sim 17.35\text{ }^{\circ}\text{C}$ until the end of the cycle. The second cycle presents similar results except that the exothermic peak starting at $\sim 5.77\text{ }^{\circ}\text{C}$ seems to be lower. Indeed, this peak occurs on a shorter period of time ($\sim 137.14\text{ min}$) and has a lower height (peak maximum $\sim 0.44\text{ }^{\circ}\text{C}$) than the previous cycle. A slight shift of the solution temperature starting at $\sim 20.59\text{ }^{\circ}\text{C}$ is observed when heating back to $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$. An additional third cycle reveals the disappearance of the exothermic reaction close to the plateau at $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. The cooling of the solution is strongly slowed down near to $\sim 7.85\text{ }^{\circ}\text{C}$ causing a shift between the temperature signal of the reference and that of the solution. Once again during the heating

stage, the temperature of the solution is slightly shifted compared with the temperature signal of the reference starting at ~ 18.38 °C.

The temperature signal of the solution with 30 wt. % of Na_2SO_4 presents some differences compared to the precedent temperature signal. The first cycle shows a smooth asymmetrical peak of temperature starting at ~ 6.94 °C as it has been observed previously. This peak of temperature occurs on a large time period equal to ~ 114.54 min with a low height (peak maximum ~ 0.75 °C). The second and third cycles do not present peak of temperature during the cooling period. As it has been observed for the third cycle of the previous temperature signal of the 28 wt. % of Na_2SO_4 solution, the cooling of the solution with 30 wt. % of Na_2SO_4 is strongly slowed down close to ~ 9.5 °C causing a shift between the temperature signal of the reference and that of the solution. During the heating stage of each cycle, we can observe the same results as seen previously.

4 Discussion

FTIR-ATR and temperature monitoring were used to investigate the crystallization changes in a sodium sulfate solution under confined condition undergoing cooling/heating cycles and in droplets of solution subject to evaporation.

FTIR-ATR enables to follow the evolution of crystals that form from a 28 wt % of a Na_2SO_4 solution. It shows a general decreasing of the ν -OH bands intensity that can be due to a decrease of the OH content in the crystal. The ν - SO_4^{2-} bands remain constant (*i.e.* the ν_2 - SO_4^{2-} band) and/or increase (*i.e.* the ν_1 - SO_4^{2-} band). This change can be due to the dehydration process: the hydrate transforms progressively into anhydrous Na_2SO_4 during evaporation. The evolution of crystal from a droplet of solution with 30 wt. % of Na_2SO_4 can be divided in two parts. In the first part, the intensity of the ν -OH and ν_2 - SO_4^{2-} bands increase from $t=0$ to $t=2\text{h}$. This increase can be linked to the crystal growth process. The second part may result from the dehydration process occurring during the crystallization of the anhydrous phase as previously described. As we can see in figures 4a and 4b, the duration of these experiments is too short to completely achieve the anhydrous Na_2SO_4 (OH bands still present). This suggests a possible mixing problem between the crystal and the surrounding solution. It would be necessary to isolate the crystal in order to have no effect of the solution (*i.e.* to work on monocrystal) and use for example a confinement cell to maintain the temperature and the relative humidity.

The temperature signal of the solutions (*i.e.* with 28 and 30 wt. % of Na_2SO_4) does not show a good reproducibility from a cycle to another. Indeed, only one exothermic peak on the temperature signal of the solution with 30 wt. % of Na_2SO_4 is observed. In the first and

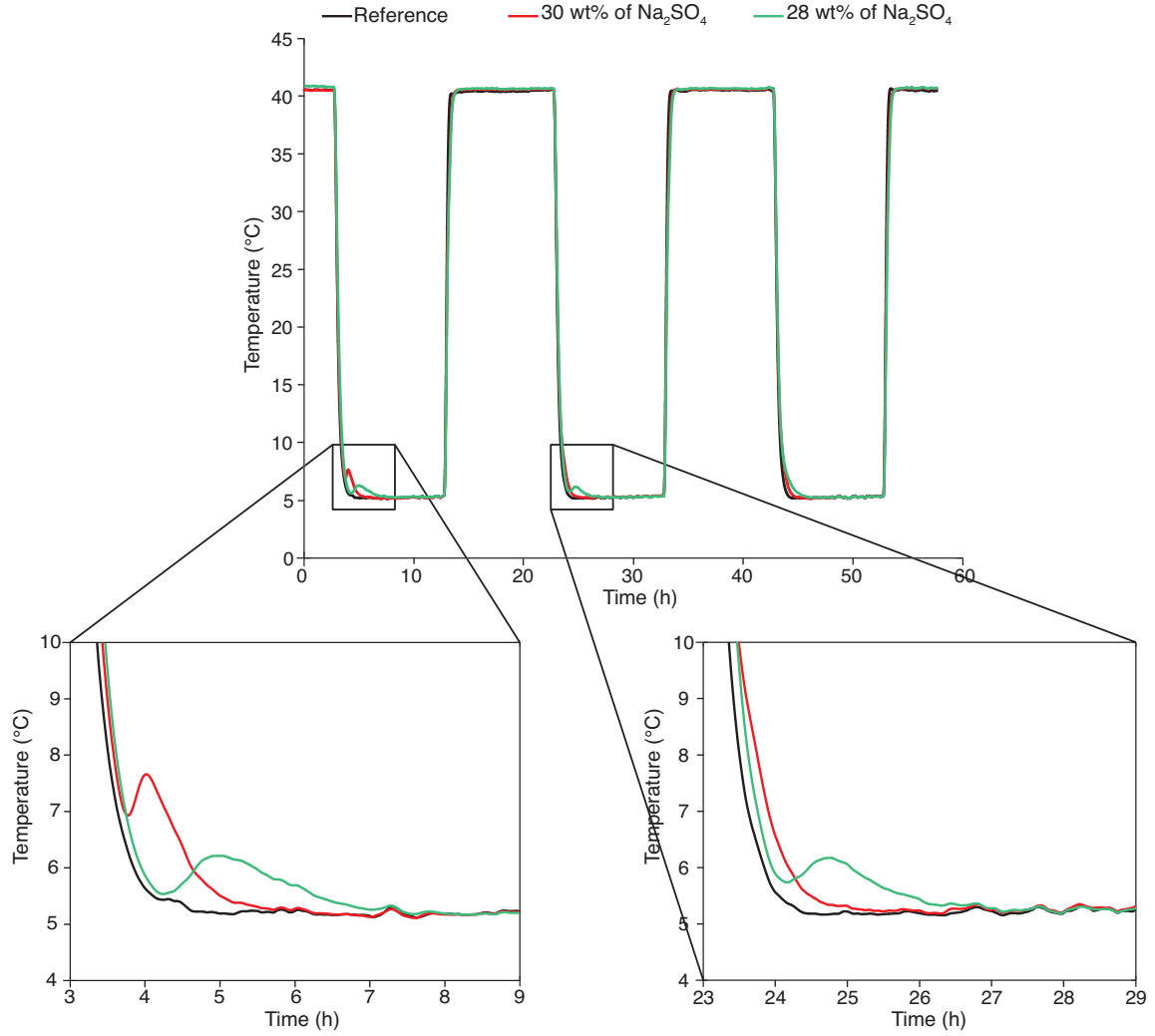


Figure 5: Temperature vs time diagram for temperature monitoring: temperature signals of the climatic chamber (reference, black curve), the 28 wt% of Na_2SO_4 (green curve) and the 30 wt% of Na_2SO_4 (red curve) solutions during 3 successive cooling/heating cycles. Zooms on the two first cooling phase close to +5 °C are represented

second cycle, the temperature signal of the solution with 28 wt. % of Na_2SO_4 presents an exothermic peak, which decreases in intensity until no peak is distinguishable (*i.e.* cycle 3). The exothermic peaks occur progressively and are not instantaneous as it is the case for the crystallization of mirabilite according to Rodriguez-Navarro and Doehne (1999). Moreover, their description, which is consistent with published data of Hamilton *et al.* (2008), Derluyn *et al.* (2011), and Saidov (2012) indicates that these peaks of temperature correspond to the crystallization of the metastable heptahydrate. One hypothesis for the non reproducibility from a cycle to another is that the system is not completely reset at the end of a cycle, *i.e.* that the duration of the plateau at $+40^\circ\text{C}$ is not long enough to allow the complete dissolution of the crystals present in the solution. Thus, when cooling again, there is no nucleation process to take place but just crystal growth which requires less energy. One way to investigate this hypothesis would be to increase the duration of the step at $+40^\circ\text{C}$ or increase the temperature target in order to favor the dissolution of all the remaining crystals in the solution.

5 Conclusion

FTIR-ATR spectroscopy is a innovative experience to characterize the transformations during the crystallization process such as the crystal growth and/or the dehydration of salt crystals coming from droplets subjected to evaporation conditions. The preliminary results on the two different concentrations of the solutions (*i.e.* 28 and 30 wt. % of Na_2SO_4) present a progressive transformation of Na_2SO_4 hydrate into anhydrous phase. The temperature monitoring confirms that the crystallization of heptahydrate occurs easily close to $+5^\circ\text{C}$ upon cooling a solution saturated.

6 Acknowledgment

Mélanie Denecker is indebted to the Cergy-Pontoise University for financial support and the Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) for access to analytical facilities. This research is supported by the Fondation des Sciences du Patrimoine.

References

- H. Brand. *Thermoelastic properties of salt hydrates and implications for geological structures*. PhD thesis, UCL (University College London), 2009.
- L. De Coppet. Sur l'heptahydrate de sulfate de sodium. *Bulletin de la Societe Vaudoise des Sciences Naturelles*, 37:141, 1901.

- H. Derluyn, T. A. Saidov, R. M. Espinosa-Marzal, L. Pel, and G. W. Scherer. Sodium sulfate heptahydrate i: The growth of single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 329(1):44–51, 2011.
- R. Durie and J. Milne. Infrared spectra of anhydrous alkali metal sulphates. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 34(2):215–220, 1978.
- R. J. Flatt and G. W. Scherer. Hydration and crystallization pressure of sodium sulfate: a critical review. In *MRS Proceedings*, volume 712. Cambridge Univ Press, 2002.
- D. E. Garrett. *Sodium Sulfate: Handbook of Deposits, Processing, & Use*. Academic Press, 2001.
- A. Goudie and H. A. Viles. *Salt weathering hazards*. Wiley Chichester, 1997.
- A. Hamilton and C. Hall. Sodium sulfate heptahydrate: a synchrotron energy-dispersive diffraction study of an elusive metastable hydrated salt. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 23(6):840–844, 2008.
- A. Hamilton, C. Hall, and L. Pel. Sodium sulfate heptahydrate: direct observation of crystallization in a porous material. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(21):212002, 2008.
- H. Hartley, B. M. Jones, and G. A. Hutchinson. Lxxv.—the spontaneous crystallisation of sodium sulphate solutions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 93:825–833, 1908.
- H. Loewel. Observations sur la sursaturation des dissolutions salines. *Ann Chim Phys*, 29: 62–117, 1850.
- R. M. E. Marzal and G. W. Scherer. Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environmental geology*, 56(3-4):605–621, 2008.
- J.-J. Max and C. Chapados. Ir spectroscopy of aqueous alkali halide solutions: pure salt-solvated water spectra and hydration numbers. *The Journal of Chemical Physics*, 115(6): 2664–2675, 2001.
- A. Negi and S. Anand. *A textbook of physical chemistry*. New Age International, 1985.
- L. Rijniers, H. Huinink, L. Pel, and K. Kopinga. Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Physical review letters*, 94(7):075503, 2005.
- C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, and E. Sebastian. How does sodium sulfate crystallize? implications for the decay and testing of building materials. *Cement and concrete research*, 30(10):1527–1534, 2000.

- M. Steiger and S. Asmussen. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17):4291–4306, 2008.
- H.-J. Tong, J. P. Reid, J.-L. Dong, and Y.-H. Zhang. Observation of the crystallization and supersaturation of mixed component $\text{NaNO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4$ droplets by FTIR-ATR and Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(46):12237–12243, 2010.
- N. Tsui, R. J. Flatt, and G. W. Scherer. Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of cultural heritage*, 4(2):109–115, 2003.
- P. Weiss. Infrared spectroscopy. its use in the coatings industry. infrared spectroscopy committee of the Chicago Society for Paint Technology, Federation of Societies for Paint Technology, Philadelphia, 1969. x+ 456 pp., 1969.

4.2.2 Experimental study of the crystallization of sodium sulfate hydrates through temperature monitoring (article 2 : published in Environmental Earth Sciences)

Le but ici est de détecter et d'identifier les cristallisations des hydrates de sulfates de sodium (*i.e.* mirabilite et heptahydrate) en utilisant la méthode de suivi thermique au cours de cycles de refroidissement/chauffage présentés dans la partie protocole 2 (cf. chapitre 3; protocoles expérimentaux). Ces cycles sont réalisés sur des solutions salines en système clos. Des analyses complémentaires de DSC ont également été effectuées afin de conforter nos données obtenues à partir du suivi de température.

La présence d'impuretés semble jouer un rôle majeur dans la séquence de cristallisation et peut aussi expliquer la cristallisation de la mirabilite et de la glace à des températures proche de -10°C . La cristallisation de l'heptahydrate ne semble pas être sensible à la présence d'impuretés et ne se produit pas toujours avant la cristallisation de la mirabilite comme généralement admis. L'heptahydrate et la mirabilite montrent des signatures thermiques complètement différentes et caractéristiques. La forme, l'intensité et la durée du pic de température due à la cristallisation illustrent ces différences. Par conséquent, les signatures thermiques peuvent être utilisées dans d'autres études expérimentales, afin d'estimer le rôle des différents hydrates de sulfate de sodium impliqués dans l'altération des pierres par les sels.

Experimental study of the crystallization of sodium sulfate hydrates through temperature monitoring*

M. F. C. Denecker⁽¹⁾, R. L. Hébert⁽¹⁾, J. Wassermann⁽¹⁾, G. Dosseh⁽²⁾, B. Menendez⁽¹⁾, A. Bourgès⁽³⁾

⁽¹⁾ *Université de Cergy-Pontoise, Géosciences et Environnement Cergy, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France*

⁽²⁾ *Université de Cergy-Pontoise, Laboratoire de Physicochimie des Polymères et des Interfaces, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France*

⁽³⁾ *Laboratoire de Recherche des Monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs sur Marne, France*

Corresponding author:

e-mail : melanie.denecker@u-cergy.fr

telephone : +33(0)1 34 25 73 64

fax number : +33(0)1 34 25 73 50

*Published in Environmental Earth Sciences; DOI: 10.1007/s12665-014-3379-2

Abstract

Sodium sulfates are well known to be the most damaging salts in building materials and rocks. Unfortunately, the crystallization processes of sodium sulfates are not completely understood. In addition, the metastable heptahydrate has long been neglected in scientific works on salt damage until recently. In this study, we use temperature monitoring and differential scanning calorimetry in order to detect and identify the crystallization of sodium sulfate hydrates (*i.e.* mirabilite and heptahydrate) upon cooling/heating a bulk solution. The presence of impurities seems to play a major role in the crystallization sequence and can explain the crystallization of mirabilite and ice close to -10°C . The crystallization of heptahydrate does not seem to be sensitive to the presence of impurities and does not always occur prior to the crystallization of mirabilite as usually admitted. The heptahydrate and mirabilite show different and characteristic thermal signatures that enable to distinguish each other. The shape, the intensity and the duration of the peak of temperature due to the crystallization depict these differences. Therefore, the thermal signatures can be used in further experimental studies in order to estimate the role of the different sodium sulfate hydrates involved in the salt weathering of rocks.

Keywords: sodium sulfates, heptahydrate, thermal signature, temperature monitoring, impurity

1 Introduction

Sodium sulfates are recognized to be the most damaging salts in historical and modern porous building materials (Rodriguez-Navarro and Doehne 1999; Tsui *et al.* 2003; Rijniers *et al.* 2005) as well as in terrestrial and martian rock weathering processes (Goudie and Viles 1997; Malin 1974). As shown in the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ phase diagram (Figure 1), the sodium sulfates can occur under four different phases under room conditions: (i) Two anhydrous polymorphs (thenardite and unrepresented phase III) and (ii) two hydrates (mirabilite and heptahydrate). Thenardite (Thn; also known as form V, Na_2SO_4) and phase III are respectively stable and metastable above $+32.4^{\circ}\text{C}$. Phase III is frequently observed during evaporation of a sodium sulfate solution (Amirthalingam *et al.* 1977; Grossi *et al.* 1997). Mirabilite (Mir; SS10) is a decahydrate ($\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$) that is stable below $+32.4^{\circ}\text{C}$, and the heptahydrate (SS7; $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$) is metastable below $+23.5^{\circ}\text{C}$ (Washburn and Clem 1938) as shown in Figure 1. These limit temperatures of stability (for SS10) and metastability (for SS7) correspond to peritectic reactions where the hydrates undergo an incongruent melting to form Thn. These temperatures are higher when peritectic reactions produce anhydrous form III ($+34.06^{\circ}\text{C}$ for mirabilite, $+28.25^{\circ}\text{C}$ for heptahydrate; Steiger and Asmussen 2008).

Thn and phase III can crystallize directly upon evaporation of a sodium sulfate solution above $+32.4^{\circ}\text{C}$ (Amirthalingam *et al.* 1977; Grossi *et al.* 1997) but also by dehydration of

mirabilite (Rodriguez-Navarro *et al.* 2000). SS10 and SS7 can crystallize upon evaporation of a sodium sulfate solution below +32.4 °C (Shahidzadeh-Bonn *et al.* 2008; Saidov 2012), as well as upon cooling of a saturated solution (*e.g.* Gans 1978; Espinosa-Marzal and Scherer 2008; Derluyn *et al.* 2011; Saidov *et al.* 2012). The crystallization of sodium sulfates in bulk solution and the crystallization in limestones were investigated by Espinosa-Marzal and Scherer (2008) through cooling-heating cycles from +50 °C to -10 °C with a cooling-heating rate of 0.25 °C/min. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed in these studies showing that SS10 crystallizes close to or below 0 °C. At a faster cooling rate (10-20 °C/min), the crystallization can occur even at negative temperature. They also observed that SS7 crystallizes prior to SS10.

Though it is known since the 19th century (Loewel 1850), SS7 has been neglected in modern works about salt weathering until recently (Rijniers *et al.* 2005; Genkinger and Putnis 2007; Espinosa-Marzal and Scherer 2008; Hamilton *et al.* 2008; Hamilton and Hall 2008; Hall and Hamilton 2008; Oswald *et al.* 2008; Derluyn *et al.* 2011; Saidov *et al.* 2012). Recently, Derlyun *et al.* (2011) and Saidov (2012) studied the cooling-induced growth of metastable SS7 crystal by combining nuclear magnetic resonance (NMR), concentration measurement of the solution and time-lapse microscopy. Solutions with different concentration were cooled from approximately +33 °C with a cooling rate of 0.13 °C/min. Crystal growth starts once the supersolubility line of SS7 is reached, decreasing the solution concentration, and ceases when the concentration gets to the SS7 solubility line. Despite these numerous studies on sodium sulfate hydrates, the relationship between SS7 and SS10 is neither straightforward nor clearly understood. Several studies showed that SS10 rarely crystallizes directly from a supersaturated sodium sulfate solution, but that the first solid to form when cooling or evaporating such a brine is the metastable SS7 (Loewel 1850; De Coppet 1901; Hartley *et al.* 1908; Espinosa-Marzal and Scherer 2008; Hamilton and Hall 2008). For this reason, it is likely that SS7 could play a role in the salt weathering of rocks inducing more damages to porous building materials than the direct crystallization of mirabilite (Espinosa-Marzal and Scherer 2008).

The main mechanisms of rock damage during salt weathering are the crystallization pressure against pore walls, which is proportional to the degree of supersaturation, and the volume variation of the salt structure upon wetting/drying cycles (Rodriguez-Navarro and Doehne 1999; Rodriguez-Navarro *et al.* 2000; Scherer 2004; Steiger 2005a, 2005b). According to Winkler and Singer (1972), the crystallization pressure of thenardite is greater than that of mirabilite for equal supersaturation ratios. Therefore, several authors suggested that thenardite could induce more damages than mirabilite at low relative humidity (Sperling and Cook 1985; Rodriguez-Navarro and Doehne 1999), particularly in the case of constant capillary rise (Rodriguez-Navarro *et al.* 2000). Additional experimental studies revealed that mirabilite crystallization alone could generate sufficient stress to damage most of the stones (Flatt 2002) especially

during wetting periods (Tsui *et al.* 2003). The major damage is observed during the formation of hydrates growing at supersaturation against the pore walls (Rodriguez-Navarro *et al.* 2000; Flatt 2002; Tsui *et al.* 2003; Scherer 2004; Steiger and Asmussen 2008). The crystallization of SS10 from thenardite involves the dissolution of the anhydrous phase followed by the crystallization of mirabilite from the highly supersaturated solution (Rodriguez-Navarro *et al.* 2000). The supersaturation ratio induces a high crystallization pressure causing serious damages (Correns 1949). But crystallization pressure remains a matter of debate (Desarnaud 2009).

The crystallization of sodium sulfates remains partially understood, in particular SS7 and its relationships with the other sodium sulfates as well as its role in rock weathering. SS7 thus became recently the focus of several studies mainly dedicated to its identification and characterization using hi-tech and sometimes expensive analytical devices such as NMR (Hamilton *et al.* 2008; Pel *et al.* 2010; Derluyn *et al.* 2011; Pel and Saidov 2013, Saidov *et al.* 2013), energy dispersive synchrotron X-Ray Diffraction (Hamilton and Hall 2008; Hamilton *et al.* 2008), Raman spectroscopy (Hamilton and Menzies 2010) or DSC (Espinosa-Marzal and Scherer 2008) for example.

The crystallization of sodium sulfate hydrates is an exothermic process (Anderson 1984; Bing *et al.* 2007). This means that crystallization and dissolution of hydrates could be monitored through temperature measurement of a saturated solution undergoing cooling/heating cycles. As they are two hydrates with different composition and different thermodynamic properties, the crystallization/dissolution of SS7 and SS10 should be thermally distinguished. The exothermic crystallization of hydrates can also be record using DSC (*e.g.* Espinosa-Marzal and Scherrer 2008).

In this study, we investigate the crystallization of sodium sulfate hydrates upon cooling/heating a bulk solution using a simple and affordable tool: the temperature monitoring. This method could be used in further experimental works about salt weathering of rocks in order to allow the identification of the sequence of crystallization/dissolution of sodium sulfate phases and then assess the role of the different hydrates in rock damaging. Additional measurement using DSC is performed in order to support the temperature monitoring approach used in this study.

2 Material and methods

Cooling/heating cycles were performed on solutions with a concentration of 30 weight % of Na_2SO_4 (*i.e.* $\text{Ci} \sim 3.017$ molal). The solution was prepared from anhydrous Na_2SO_4 (Natriumsulfat Roth ≥ 99.0 %) dissolved in demineralized water at $+60$ °C using a magnetic stirrer

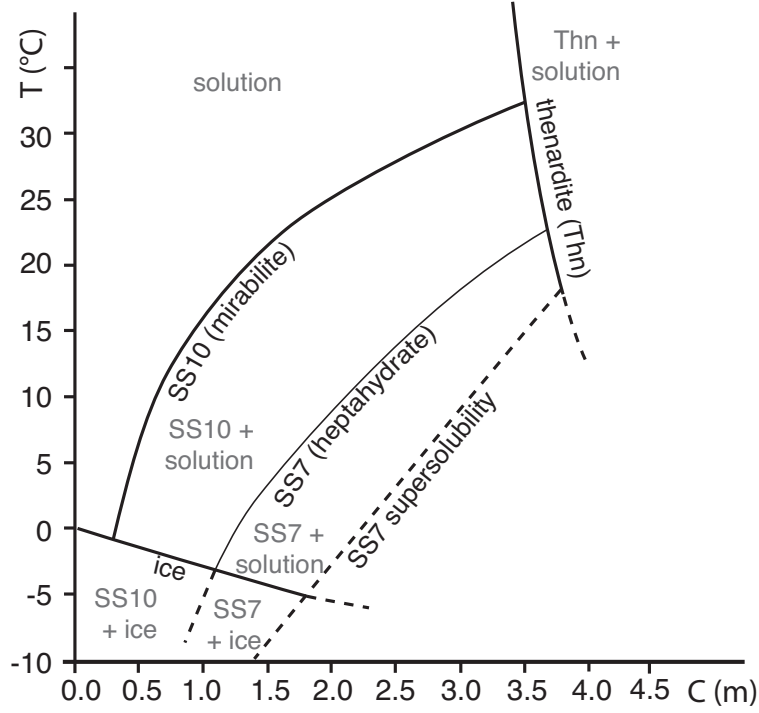


Figure 1: Na₂SO₄-H₂O phase diagram (after Hartley *et al.* 1908) at room pressure showing stable (solid lines) and metastable (dashed lines) phase boundaries.

in order to enhance the complete dissolution of salt crystals. The concentration of 30 wt % of Na₂SO₄ was chosen close to the supersaturation condition and also because it is in the same range of concentration used in previous works (Hamilton *et al.* 2008; Espinosa-Marzal and Scherer 2008; Derluyn *et al.* 2011; Saidov *et al.* 2012).

The two methods used in this study consist in (i) temperature monitoring and (ii) DSC in order to identify the thermal signature of the crystallization of the different sodium sulfate hydrates. Thanks to heat flow measurement, DSC can also provide information regarding the nucleation and the crystal growth (Espinosa-Marzal and Scherer 2008). For both studies, the sample holders were first cleaned with demineralized water and secondly dried either with compressed air or by evaporation (at +60 °C in the case of temperature monitoring, and room T for DSC).

2.1 Temperature monitoring

In the case of the temperature monitoring, samples of ± 2 ml (*i.e.* 2 g to 2.5 g) of solution were confined in an approximately 25 ml sealed bottle. Samples were placed within a climatic chamber (Binder MKF); a computing program controlled the sequence of cooling/heating cycle (Figure 2). The cooling/heating cycle used in this study is based and modified from previous

works that were proven to be efficient to crystallize SS7 (Derluyn *et al.* 2011; Saidov 2012) and SS10 (Espinosa *et al.* 2008). It starts from +50 °C with a cooling phase down to +5 °C where the temperature, close to the SS7 supersolubility line, is hold for 2 hours. This first phase aims to crystallize SS7. A second cooling phase, down to -10 °C, takes place in order to crystallize SS10. At this temperature in the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system, ice is also likely to crystallize, which is an exothermic reaction too. The temperature of -10 °C is hold for two hours before heating back to +50 °C. Samples remain 3 hours at +50 °C in order to favour the complete dissolution of crystallized salts before the start of a new cycle. A rate of 0.25 °C/min is used for cooling and heating as in Espinosa-Marzal and Scherer (2008). The temperature of the samples was measured with a precision of ± 0.1 °C, via a type K thermocouple dipping in the bottom of the solution (Figure 2), and recorded every second using a data logger (Agilent).

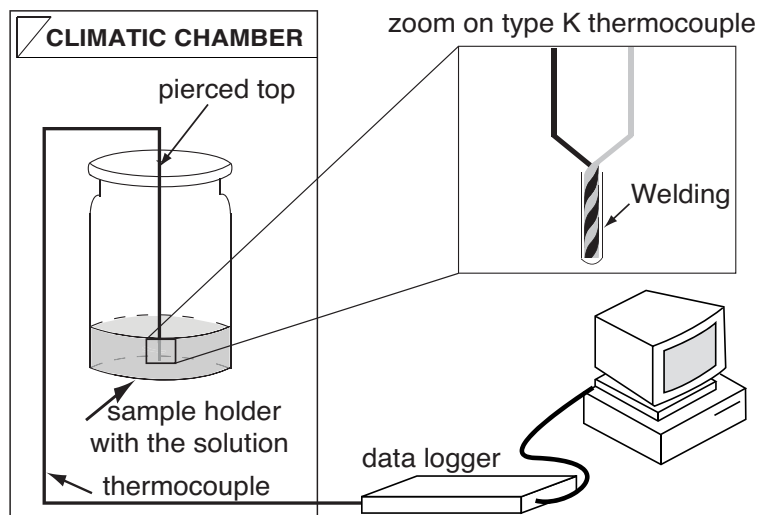


Figure 2: Experimental set-up for the temperature monitoring; samples are placed in a climatic chamber where they undergo cooling-heating cycles. The temperature is recorded via a type-K thermocouple that dips into the solution at the bottom of the bottle.

2.2 Basic analysis of the temperature signal

The temperature signal measured into the climatic chamber is used as reference. Raw data appear rather noisy (Figure 3a) very likely due to the periodic activity of the climatic chamber ventilator.

In order to separate the temperature signal – resulting from crystal precipitation/dissolution processes – from climatic chamber noise, a frequency filtering was performed. The frequency spectrum of the noisy signal (raw data) is classically obtained using a Fast Fourier Transform. The spectrum analysis allows the identification of the noise characteristic frequencies: from 0.00065 Hz to 0.05 Hz. Then, a low-pass frequency filter was applied. In time domain, the

filtered signal provides a smoother shape of the thermal signature by removing the short-term fluctuation and leaving the long-term trend (Figure 3b).

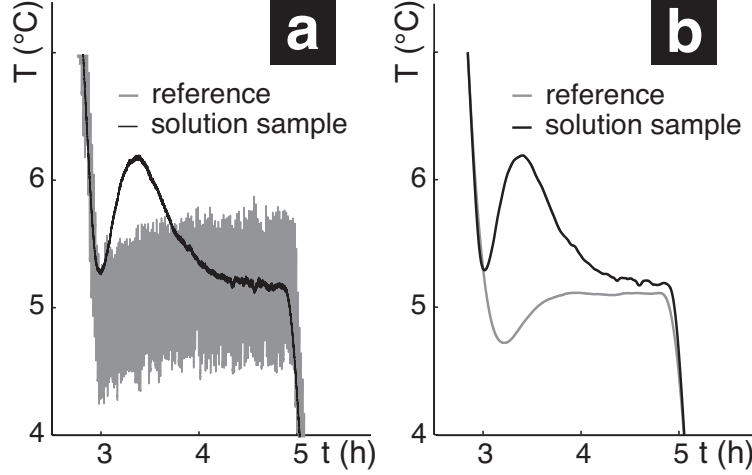


Figure 3: Signal treatment. T vs t data for the reference and the solution: a) raw data; b) after filtering.

2.3 Differential Scanning calorimetry (DSC)

The differential scanning calorimeter Q100 by TA instruments was used to measure the heat flow and the temperature during the crystallization/dissolution processes. The measuring system consists of two identical aluminium pans (an empty pan for the reference sample and another pan for the solution sample), which are hermetically sealed and placed on small platforms within the DSC chamber. A thermocouple sensor is placed below each pan allowing the measurement of temperature, and the calculation of the heat flow. A solution mass (15-30 mg) was used for the analysis of the crystallization/dissolution processes occurring in the solution. The same sequence of cooling/heating cycle as for temperature monitoring was performed, except that the duration of the different plateaus (+50 °C, +5 °C and -10 °C) has been shortened. This cycle enables a comparison between temperature monitoring results and DSC. The DSC provides the differential heat flow (heat/time) between the sample and the empty reference pan as a function of the sample temperature.

2.4 The enthalpy of crystallization

The heat released during the crystallisation of salt (Q_c) is linked to the crystallization rate (dn_c/dt). It is written in the following form:

$$Q_c = \Delta H_c \frac{dn_c}{dt} \quad (1)$$

where

- ΔH_c is the enthalpy of crystallization of the precipitated salt (J/mol);
- n_c is the amount of crystallized salt (mol);
- t the time.

The amount of precipitated salt can be calculated as a function of time and is given by the integration of Eq.1. To integrate this equation, the crystallization enthalpy must be known as a function of temperature and concentration. But these two parameters change during the phase transition. More studies dealing with heat of crystallization are available in Marliacy *et al.* (2000) and Espinosa-Marzal and Scherer (2008). To compute the crystallization rate, Eq.1 must be integrated in order to get the time-dependant amount of crystallized salt $n_c(t)$:

$$\int Q_c dt = \Delta H_c \frac{dn_c}{dt} dt \quad (2)$$

The amount of crystallized salt Δn_c (mol) is given as a function of an initial concentration (C_i , mol/kg) and a final concentration (C_f , mol/kg) of the solution. It is written in the following form:

$$\Delta n_c = \frac{m_w(C_i - C_f)}{1 - C_f M_w v} \quad (3)$$

with

- m_w the initial mass of water (kg);
- M_w the molar mass of water (0.018 kg/mol);
- v the number of mole water necessary for a mole of hydrated salt.

From Eq.2 and Eq.3, the average crystallization enthalpy during phase change ΔH_m (J/mol) is given by the following equation:

$$\Delta H_m = \frac{\int Q_c dt}{\Delta n_c} \quad (4)$$

The variation of the heat flow results from crystallization/dissolution processes. It can be estimated from Eq. 4 and compared with data published by Espinosa-Marzal and Scherer (2008). The variation of the heat flow appears as peak in a heat flow vs time diagram. The shape, the intensity and the duration of the peak can be compared with those observed during temperature monitoring. Indeed, even if they do not show exactly the same parameters (ΔT in °C for temperature monitoring and heat flow in mW for DSC), those peaks describe the same phenomena (heat released or consumed during phase transition).

3 Results

In this section we present the results of the temperature recording during the cooling/heating cycles of a bulk solution also called temperature signal, and of the DSC performed on a bulk solution as well.

3.1 Temperature monitoring

8 experiments of temperature monitoring upon cooling/heating cycles were performed on a sodium sulfate solution. Two types of results are observed and are summarized through case 1 (Figure 4) and case 2 (Figure 5). Both figures show, as a function of time, the temperature signal of the climatic chamber (*i.e.* temperature reference) and the solution sample, as well as ΔT , which is the difference of temperature between the solution and the reference. A positive ΔT indicates a heat production, whilst a negative ΔT indicates a heat consumption, which are linked respectively to phase crystallization and dissolution.

The first striking feature is that the temperature signal of the bulk solution shows a good reproducibility from a cycle to another for both results.

Figure 4 is a representative example of the results obtained for 4 experiments. The temperature of the solution follows that of the reference during cooling from +50 °C to the plateau at +5 °C where an exothermic peak (reaction 1) is observed. It forms a smooth asymmetrical peak starting actually at 6.9 ± 0.2 °C. Looking at the ΔT curve, this peak occurs over a large period of time (99 ± 5.7 min), has a low height (peak maximum 1.1 ± 0.1 °C) characterized by a progressive and slow temperature increase. Once the exothermic reaction is over, the temperature of the solution and the reference are identical during cooling from +5 °C to -10 °C (*i.e.* ΔT is equal or close to 0 °C). During the heating back to +50 °C we observe a negative variation of the ΔT curve, which indicates an endothermic reaction "2". It starts at 10.3 ± 0.5 °C and finishes at 28.5 ± 0.3 °C, with an inflection point at 22.9 ± 1.8 °C. Above 28.5 ± 0.3 °C, the two temperature curves are indistinguishable until the end of the cycle. Additional minor variations of ΔT are also observed (Figure 4a) at the changes of temperature orders (*i.e.* at +5 °C, -10 °C and +50 °C plateaus). They are characterized by a low peak height of ± 0.1 °C which is in the order of magnitude of the temperature measurement accuracy, and they likely result from an inertia problem of the climatic chamber.

Figure 4b shows the temperature integral for each peak linked to the reaction 1 as a function of time. Each integral corresponds to the area below the temperature peak. The integral curves are very similar from a cycle to another, describing a sigmoidal shape and an area around 53.2 ± 2.9 °C.min. The homogeneity of the integral curves shows more convincingly the good reproducibility of the results.

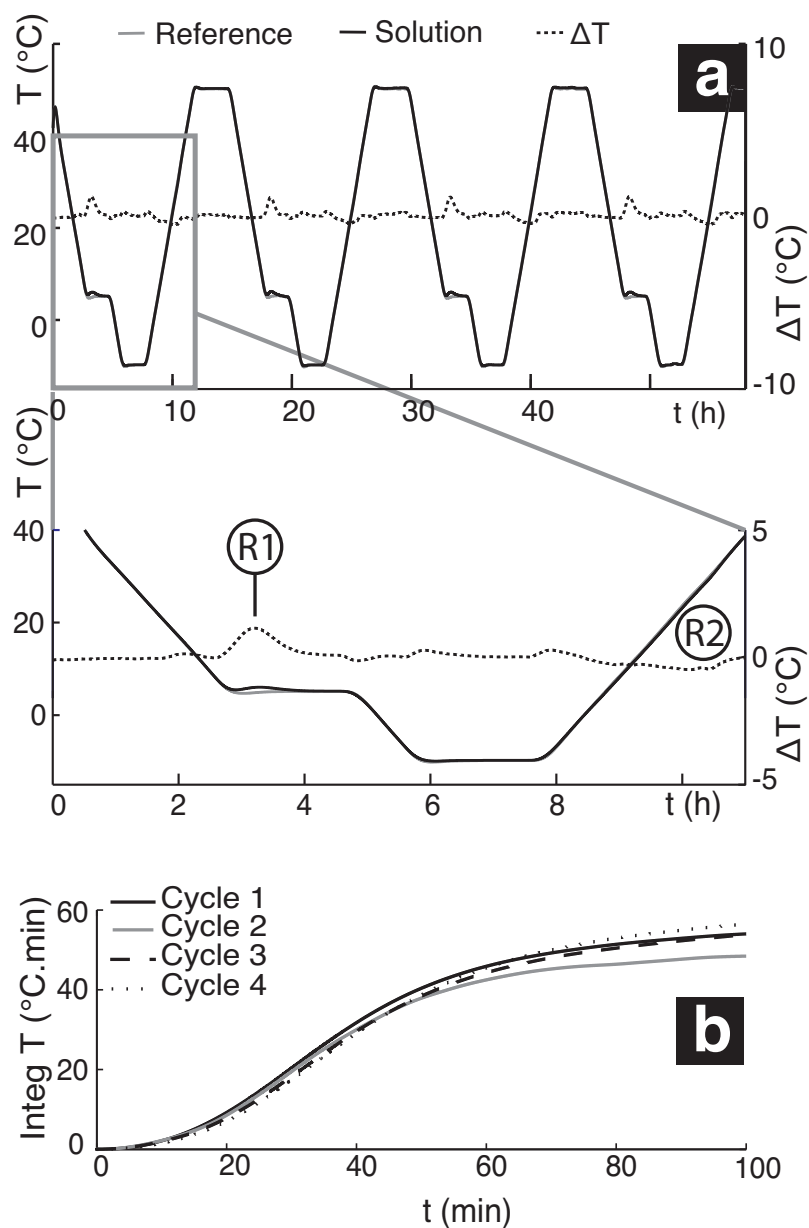


Figure 4: Temperature monitoring results of case 1. a) Temperature vs time diagram of the reference (gray) and the solution (black) during 4 cooling-heating cycles. ΔT (dashed line): difference of temperature between the solution and the reference; R1: reaction 1; R2: reaction 2; b) Integral of temperature vs time for the reaction 1 during each cooling period (cycle 1 to cycle 4).

Figure 5 is a representative example of the results obtained for the other 4 experiments. The temperature signal of the reference is the same as in Figure 4. This is not the case for the temperature signal of the solution, which shows this time several peaks of temperature. A

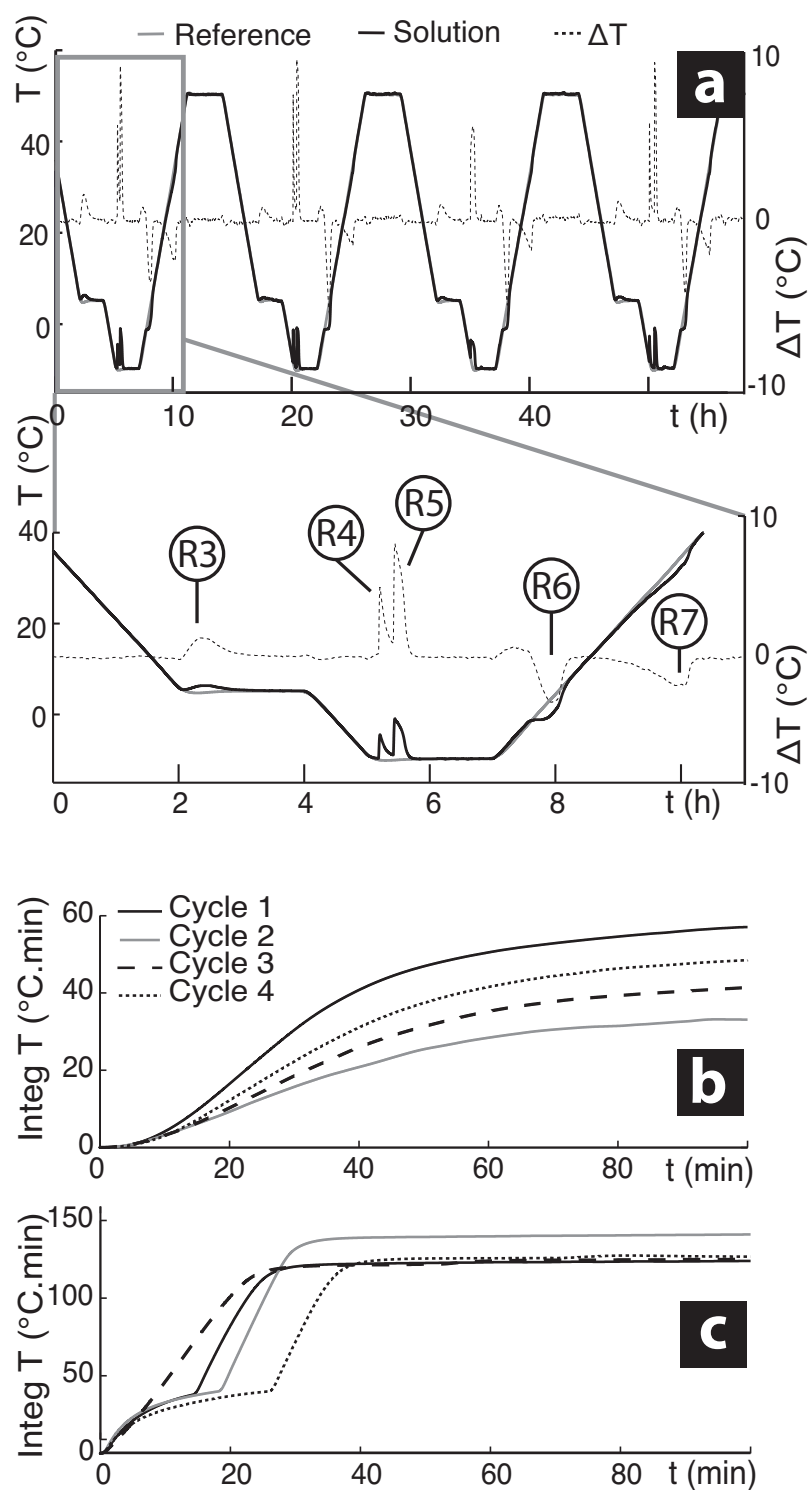


Figure 5: Temperature monitoring results of case 2. a) Temperature vs time diagram of the reference, the solution and ΔT ; R3-R7: reaction 3 to 7; b) Integral of temperature vs time for reaction 3; c) Integral of temperature vs time for reactions 4 and 5.

smooth asymmetrical exothermic peak (reaction 3) is observed at the $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ plateau and starts at $5.6 \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$. This exothermic reaction 3 looks like the reaction 1 observed in Figure 4(table 1). After or during cooling to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, two new exothermic reactions occur corresponding respectively to reactions 4 and 5 (table 1). The reaction 4, which starts at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ during the first cycle, and around $-8.8\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0.8$ from cycle 2, shows a narrow peak (duration 16.3 ± 2.1 min) with a brutal increase of temperature and a high peak height. The reaction 5 looks rather similar. Its peak is also narrow but a little bit less (duration 22.3 ± 2.1 min), has a higher height and shows an instantaneous increase of temperature. It is worth noticing that those two peaks can occur separately in time (cycles 1, 2 and 4) or more or less simultaneously (cycle 3).

During the heating stage, a plateau of temperature at $\sim -1.3 \pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ that lasts few minutes, shows an endothermic reaction (reaction 6, table 1). Once this reaction is completed, the temperature increases in order to reach the reference curve. A second endothermic reaction (reaction 7) occurs in the temperature range from $18.8 \pm 0.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $38.2 \pm 0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a maximum inflection point at $33.2 \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Again, once the reaction 7 is over, the temperature profile of the solution fits with the reference.

ΔT (Figure 5a) shows the different processes of crystallization and dissolution that occur during the cycles and also the difference of heat production according to the phase that is involved. Thus, the crystallization linked to reaction 3 produces less heat than reaction 4 that produces less heat than reaction 5 for a given time. Similarly, we can observe that reactions 4 and 5 are characterized by a high heating rate compared to reaction 3 (respectively $0.37 \pm 0.03\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $0.38 \pm 0.04\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ and $0.01 \pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$). The temperature peak integral of reaction 3 (Figure 5b) shows more disparity than in the previous experiment (Figure 4b). Peak area varies in the range 33 to $57\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}$ whilst previously it was in the range $49\text{--}56\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}$. Despite the disparity, it is worth noticing that the shape of the curves keeps a certain consistency. Figure 5c shows the evolution of the temperature integral peak for reactions 4 and 5. For cycles 1, 2 and 4, we can observe a two steps evolution: (i) a normal yield curve up to $\sim 39\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}$ and (ii) a rapid and linear increase up to a plateau in the range $125\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}$. In the case of cycle 3, we do not observe this two steps evolution but just a linear and progressive increase of the peak area up to $\pm 125\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}$. This can be due to the more or less simultaneous occurrence of the reactions 4 and 5. Note that in all cases, the duration of the crystallization phenomena is between 27 and 41 minutes, whilst it lasts around $70\text{--}87$ minutes in the case of reaction 3 (table 1).

3.2 Differential Scanning Calorimetry

6 experiments of DSC upon 2.5 or 3 cooling/heating cycles were performed on a sodium sulfate solution. They show, as for temperature monitoring, two types of results that are summarized in Figure 6 and Figure 7. Both figures show the temperature and the heat flow vs time of

Table 1: Peak characteristics of the different observed reactions.

Reaction	1	2	3	4	5	6	7
Type of reaction	exothermic = crystallization	endothermic = dissolution	exothermic = crystallization	exothermic = crystallization	exothermic = crystallization	endothermic = dissolution	endothermic = dissolution
Temperature of appearance (°C)	+6.9 ± 0.2	+10.3 ± 0.5	+5.6 ± 0.1	-8.8 ± 0.8	-9.4 ± 0.4	-1.3 ± 0.1	+18.8 ± 0.8
End of dissolution (°C)	-	28.5 ± 0.3	-	-	-	7.8 ± 0.2	+38.2 ± 0.4
Peak height (°C)	1.08 ± 0.05	-	1 ± 0.3	5.98 ± 1	8.5 ± 0.5	-	-
Peak area (°C.min)	49 – 56	-	33 – 56	40	80 -100	-	-
Inflection point dissolution (°C)	-	+22.9 ± 1.8	-	-	-	-0.1 ± 0.1	+33.2 ± 0.2
duration (min)	99 ± 5.7	73.3 ± 2.5	78 ± 6.9	16.3 ± 2.1	22.3 ± 2.1	37.5 ± 0.4	59 ± 1.5

the solution sealed in an aluminium pan. Figure 6 shows the results obtained for 3 DSC. The temperature signal of the solution does not present perceptibly any variation during all the experiment. However, the heat flow reveals a small heat production close to the plateau at $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ at each cooling cycle. The exothermic reaction occurs as a small and broad peak with a low height. It starts around 5.2°C and occurs on a time interval equal to 15 minutes. The characteristics of this exothermic reaction remind those of the peak observed for the reaction 1 during temperature monitoring. During the heating stage of the cycle, we can observe an endothermic reaction between 9.8 and $21.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ which can be compared with reaction 2 of the temperature monitoring experiment. The second and the third cycle is a repetition of the first one with the exception of a higher intensity for the peak of heat production.

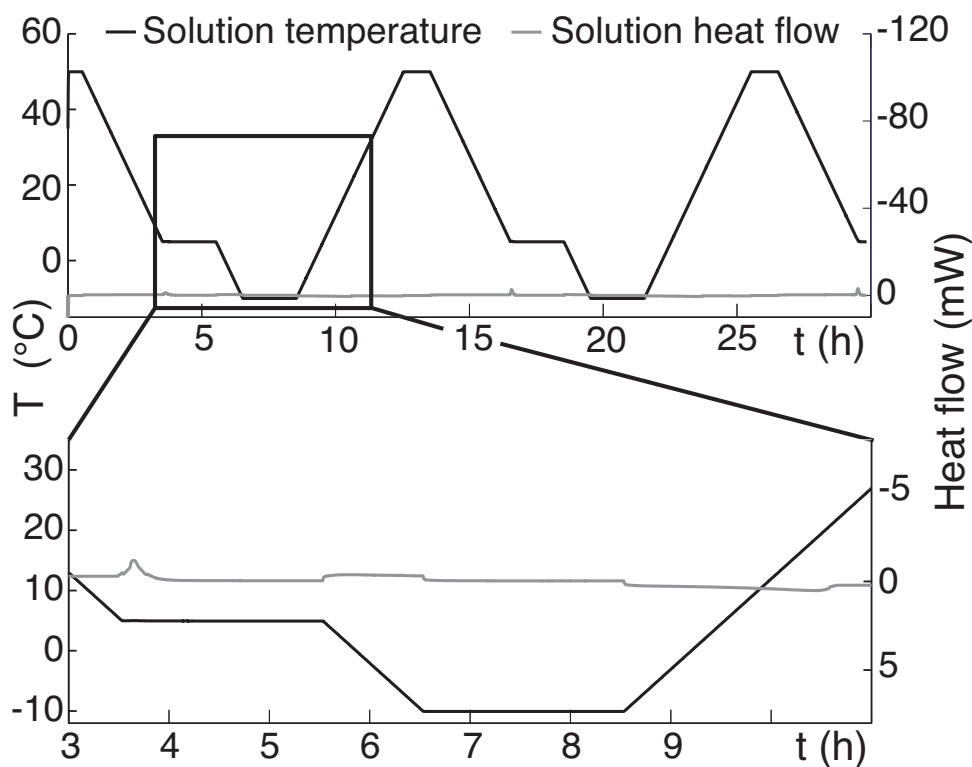


Figure 6: DSC results of case 1: Heat flow and temperature vs time during 2.5 successive cooling/heating cycles, and zoom on the cycle 1 (Sample mass = 27.06 mg).

Figure 7 is a representative example of the results obtained for 3 other DSC. The heat flow of the solution shows two exothermic peaks during the cooling from $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ for the first cycle. We observe first, a small and smooth exothermic reaction that occurs between 0.5 and $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ and lasts around 25 min. The shape and the intensity of the peak suggest that this exothermic reaction is comparable to the reaction 1 even if the temperature of appearance is lower than previously observed (Figure 4, Figure 5 and Figure 6). Secondly, a sharp and

intense peak of heat flow matching is observed at around -8°C . According to the shape and intensity, as well as the temperature of occurrence, this peak could correspond to the reaction 4 observed during the temperature monitoring (Figure 5). Third, an endothermic and low intensity heat flow peak is observed during the heating stage. This endothermic reaction, that takes place at $+17.5^{\circ}\text{C}$ and finishes at $\sim +34.0^{\circ}\text{C}$ over a large period of time (~ 60 min), is very similar to the reaction 7 (*i.e.* the same temperature range, table 1).

The second cycle shows similar results with minor exceptions: the first exothermic peak seems to be lower and appears on the plateau at $+5^{\circ}\text{C}$. The second exothermic peak is slightly more intense and shifted towards higher temperature that means that the reaction takes place earlier during the cooling stage. The heat flow associated with the endothermic reaction seems to remain the same.

An additional third cycle has been performed. The first small exothermic peak is not observed. On the other hand, the heat flow associated with the second one shows an important increase, the shape of the peak remaining unchanged. The heat flow associated with the endothermic reaction is also more important.

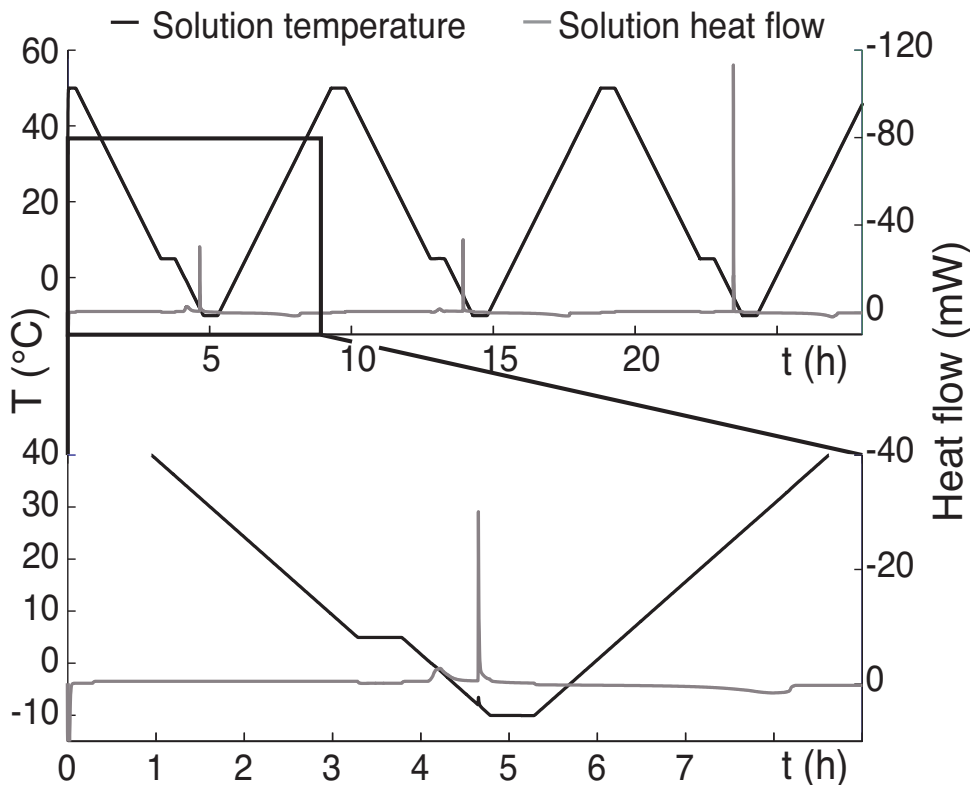


Figure 7: DSC results of case 2: Heat flow and temperature vs time during 3 successive cooling/heating cycles, and zoom on the cycle 1 (Sample mass = 16.98 mg).

4 Discussion

Temperature monitoring and DSC were used to study the thermal signature associated with the SS7 and SS10 crystallization, when a sodium sulfate solution is cooled down from +50 to -10 °C. Both experiments show two sets of results. On one hand (case 1), we observe 1 exothermic and 1 endothermic reactions (Figure 4 and Figure 6), and on the other hand (case 2), 2 or 3 exothermic reactions are observed, followed by 1 or 2 endothermic reactions (Figure 5 and Figure 7). In order to analyze our results we have decided to take into account recent and older studies (Hartley *et al.* 1908; Washburn and Clem 1938; Hamilton and Hall 2008; Espinosa-Marzal and Scherer 2008; Derluyn *et al.* 2011; Saidov *et al.* 2012; Saidov 2012).

In the case 1, both DSC and temperature monitoring show a similar peak due to heat release (reaction 1) during each cooling period precisely at 5.2 °C and 7.4 °C respectively. According to Derluyn *et al.* (2011) and Saidov (2012), this peak corresponds to the crystallization of SS7 once its supersolubility line is reached or crossed (Figure 8). The temperature signal of the solution shows a good reproducibility from a cycle to another suggesting that the system is reset at the end of each cycle (*i.e.* that all the precipitated salt crystals are dissolved during the heating at +50 °C). The heat flow obtained by DSC (Figure 6) shows a lower exothermic reaction in cycle 1 compared to cycles 2 and 3, suggesting that there was less salt to crystallize maybe because the crystallization was more difficult to initiate during the first cooling period.

The amount of SS7 that can precipitate can be calculated from DSC results according to Espinosa-Marzal and Scherer (2008), using Eq. 3. It is $\Delta n_c = 2.05 \times 10^{-5}$ mol at +5 °C (with $C_i = 3.017$ mol/kg and $C_f = 1.65$ mol/kg; C_f , the saturation molality with respect to heptahydrate at this temperature is estimated from the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ phase diagram, Figure 1). The heat measured (Q_{meas}) from the peak in Figure 6 is 0.534 J for the first cycle, and 0.711 J for the second one. Using Eq. 4, the average enthalpy of crystallization (ΔH_m) for SS7 can be estimated at -26.049 kJ/mol for cycle 1 and -34.683 kJ/mol for cycle 2. If the exothermic reaction observed, for example in cycle 1, was due to the crystallization of SS10, the same calculation would lead to a $\Delta n_c = 3.30 \times 10^{-5}$ mol at +5 °C (with a $C_f = 0.48$ mol/kg with respect to mirabilite) and then a $\Delta H_m = -16.182$ kJ/mol. As the enthalpy of SS10 crystallization is around -62 kJ/mol according to figure 3 of Espinosa-Marzal and Scherer (2008), the exothermic reaction observed in case 1 (figure 6) can only correspond to the crystallization of SS7. In addition, the calculated ΔH_c in this study (-26.049 and -34.683 kJ/mol at +5 °C) are comparable to the estimation made by Espinosa-Marzal and Scherer (2008). The difference of height between the two heat flow peaks, as well as the difference between the two calculated ΔH_c suggest that there is less SS7 to crystallize during cycle 1. The endothermic reaction that is observed during temperature monitoring (reaction 2) and DSC experiments corresponds to the dissolution of SS7 that crystallized during the cooling stage. It is comprised between +10 and +28 °C. In this range of temperature we can observe an inflection point corresponding to

the disappearance of the last crystal at around $+22 \pm 1^\circ\text{C}$ which is close to the upper limit of temperature of SS7's metastability (Washburn and Clem 1938).

In the case 2, both experiments present other sequences of exo and endothermic reactions. For temperature monitoring (Figure 5), the reaction 3 is attributed to the crystallization of SS7 because it looks like reaction 1 (Figure 4a). After cooling until -10°C , reactions 4 and 5 occur. According to the theoretical cooling of a saturated solution of sodium sulfate within the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system, the peak of reaction 4 corresponds to the crystallization of SS10. The morphology of this peak is consistent with the description made by Espinosa-Marzal and Scherer (2008) for the crystallization of SS10. The peak of reaction 5 corresponds to the formation of ice, which is the third and only last possible solid phase to crystallize within the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system at this temperature. Besides, this reaction has also been observed when performing the same experiment on demineralized water sample. As in case 1, the temperature monitoring of the brine solution presents a good reproducibility from a cycle to another, except for cycle 3 where SS10 and ice crystallize together suggesting that the crystallization occurs at the eutectic condition. In addition, the DSC results show a crystallization peak similar to the reaction 3 but at a lower temperature. It corresponds to the crystallization of SS7 during the first cycle. The shift of SS7 crystallization at lower temperature can be due to an undercooling effect. The second peak at around -8°C is similar to the reaction 4 and corresponds to the crystallization of SS10.

From DSC data, the amount of SS7 than can crystallize is $\Delta n_c = 4.20 \times 10^{-5}$ mol at -3°C (with $C_i=3.017$ and $C_f=1.111$ mol/kg) during cycle 1. The heat from the peak is 1.25 J that could lead to a $\Delta H_m = -29.762$ kJ/mol which is once again similar to the published data of Espinosa-Marzal and Scherer (2008). For the second peak at -8°C , if SS10 crystallizes directly from the cooling of the solution (*i.e.* SS7 dissolves completely before SS10 crystallization) the amount that can crystallize is $\Delta n_c = 5.44 \times 10^{-5}$ mol at -8°C (with $C_i=3.017$ and $C_f=0.3$ mol/kg; C_f is the concentration value at the eutectic condition) and ΔH_m is calculated equal to -19.610 kJ/mol ($Q_{meas} = 1.067$ J). This value is too low as the enthalpy of SS10 crystallization must be superior to this of SS7 (Espinosa-Marzal and Scherer 2008). Thus, this result suggests that SS10 crystallizes through a reaction of hydration ($\text{SS7 crystals} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SS10}$) instead of a direct precipitation from the solution. This interpretation is also supported by the fact that heat flow data do not show any evidence of SS7 dissolution prior to the crystallization of SS10. The second cycle presents similar results except that the crystallization of SS7 and SS10 occur at higher temperatures ($+5^\circ\text{C}$ instead of -3°C for SS7, and -5°C instead of -8°C for SS10). The average enthalpy of SS7 crystallization can be estimated at $\Delta H_m = -22.630$ kJ/mol (with $\Delta n_c = 3.27 \times 10^{-5}$ mol at $+5^\circ\text{C}$; $Q_{meas} = 0.74$ J) for cycle 2. The calculated value of ΔH_m for the peak attributed to SS10 is very similar to the one calculated for cycle

1 ($\Delta H_m = -20.952$ kJ/mol; with $\Delta n_c = 5.44 \times 10^{-5}$ mol at -5 °C; $Q_{meas} = 1.14$ J), which supports once again, the formation of SS10 via a hydration reaction from SS7 rather than a crystallization from a solution (requiring previously SS7 dissolution). The third cycle shows a different crystallization pattern characterized by the absence of the crystallization's peak of SS7. Therefore in this case, SS10 crystallizes directly from the solution. The heat flow associated with the SS10 crystallization is much more important than in cycle 1 and 2. The estimated ΔH_m equal to -58.078 kJ/mol ($\Delta n_c = 5.44 \times 10^{-5}$ mol at -5 °C, Q_{meas} from the peak is 3.16 J) is consistent with the value available in Espinosa-Marzal and Scherer (2008) and supports the interpretation of SS10's crystallization from the solution.

SS10 is only observed at negative temperature close to -10 °C using temperature monitoring and DSC (Figure 5, Figure 7 and Figure 8). The ΔT and the heat flow associated with its crystallization are more important than for SS7. As shown by the duration of the formation's peak, SS10 crystallizes almost instantaneously compared to SS7.

Two endothermic reactions are observed corresponding respectively to ice melting (reaction 6 only observed with temperature monitoring; Figure 5) and SS10 dissolution (reaction 7, Figure 5 and Figure 7). Ice melting occurs at temperature close to -2 °C, which is consistent with the phase diagram. The dissolution temperature of SS10 occurs between 18 and 38 °C which is consistent with Hamilton and Hall (2008). The lack of ice crystallization in the DSC results may be due to the undercooling effect. This interpretation is supported by an additional DSC performed on a solution with the same concentration, but between $+50$ and -40 °C, which showed the crystallization of ice at -25 °C.

The analysis of the different experiments performed in this study show two types of results (cases 1 and 2). In both cases, the experimental conditions were identical (*i.e.* same salt concentration, same cycles, same analytical facilities - DSC, climatic chamber, type of thermocouple, etc....- research worker), except (i) the nature of the sample holder, (ii) the location of the thermocouple, (iii) the amount of liquid used and (iv) the sample holder preparation. Temperature monitoring was performed within glass bottle, whilst DSC used aluminium cup. It is well known that the substrate composition may influence the crystallization (*e.g.* Saidov 2012) mainly due to surface roughness properties (*e.g.* Gunn 1980; Sen and Mukerji 1999; Barrere *et al.* 2003; Lei *et al.* 2011). In the temperature monitoring experiments, the thermocouple dips directly into the solution. Then it can act as a favoured site of nucleation, which is not the case in DSC because the thermocouple is placed outside of the aluminium pan (*i.e.* out of the solution); The difference of liquid amount used in both experiments can also play a minor role in acting mainly on the kinetic and the duration of the crystallization/dissolution processes. Finally, the sample holder preparation, and more specifically the drying condition (see section 2: material and methods) is very likely to influence strongly the crystallization. Indeed, the results of case 1 were obtained when the sample holder is dried with compressed

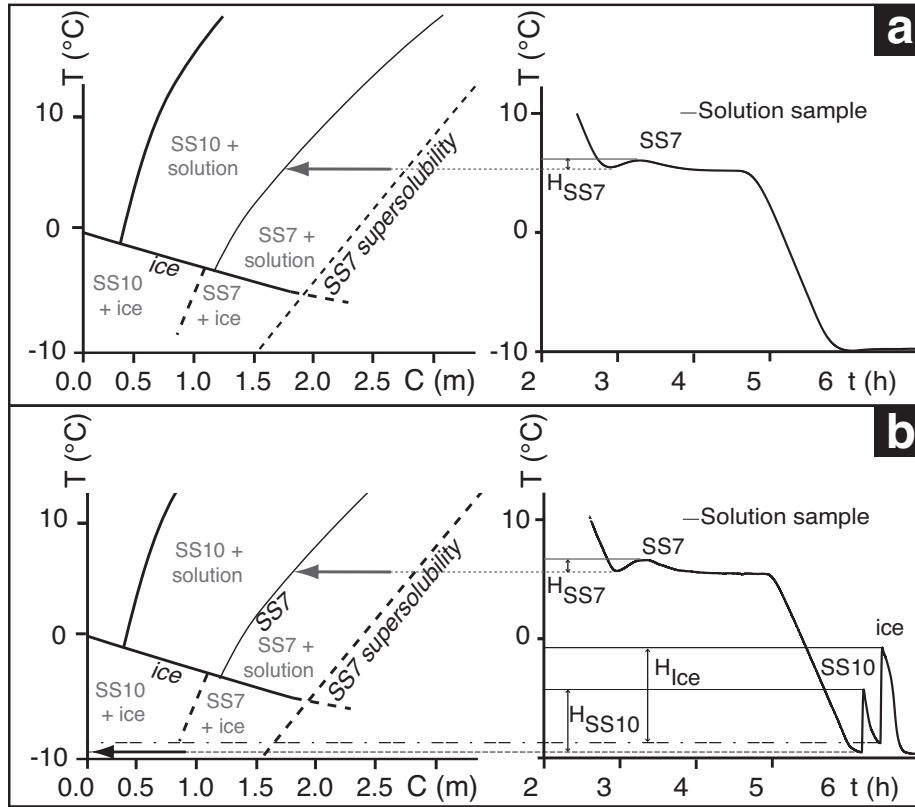


Figure 8: The thermal signature of each sodium sulfate hydrates and ice with respect to the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ phase diagram: a) Case 1 where only SS7 crystallizes; b) Case 2 where SS7, SS10 and ice crystallize. H: peak height.

air, whilst those of the case 2 were obtained when the sample holder is dried by evaporation (either at room T or at $+60^\circ\text{C}$). Therefore, the conditions of preparation of the sample holder remove or leave some impurities that can explain the difference of crystallization/dissolution sequence observed in cases 1 and 2. This suggests that compressed air drying would be more efficient to remove some impurities that may play a role in crystallization processes occurring in the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system (Figure 8a). Thus, the presence of impurities in a solution could favour the crystallization of SS10 and ice. Thanks to these two preparation conditions of the sample holder, we managed to distinguish and characterize the thermal signature of both sodium sulfate hydrates (Figure 8a and Figure 8b). The temperature monitoring shows that the temperature signature of SS7 is very different to that of SS10. The differences are: the shape, the height and the duration of the crystallization's peak (table 1). The ΔT related to the crystallization of SS7 reveals a weak and smooth peak with a low intensity occurring over

a large period of time. At the opposite, the formation of SS10 is characterized by a narrow peak with an abrupt increase of temperature occurring over a short period of time. The crystallization of ice has also its own thermal signature, which is characterized by an even more important ΔT than this of SS10 but occurring over a longer period of time.

5 Conclusion

This study showed that heptahydrate and mirabilite present very different and distinguishable thermal signatures. It enables also to show that mirabilite can crystallize either directly from the cooling of a saturated solution or from a hydration reaction of the heptahydrate. In both cases, the thermal signature is similar, except the peak intensity, which is higher when mirabilite crystallizes directly from the solution. The temperature monitoring allowed us also to observe the dissolution processes. The temperature of dissolution can then be used to identify the nature of the disappearing phase. This work has also highlighted the role of impurities in crystallization process, in particular in the case of ice and mirabilite formation. The DSC results of this study are consistent with previous DSC study (Espinosa-Marzal and Scherer 2008) and they support the temperature monitoring data. They show in addition the existence of undercooling phenomena, especially for ice. Finally, the temperature monitoring is a simple and economic method to track phase transitions during cooling/heating cycle of a bulk solution. This method will be further used in accelerated ageing test performed on porous materials in order to study the role of the different sodium sulfate hydrates (especially SS7) in salt damaging.

6 Acknowledgements

This work has been financially supported by the Fondation des Sciences du Patrimoine (Patrima) and a PhD grant from the University of Cergy-Pontoise. The LPPI is acknowledged for the access to the DSC facilities. The 2 anonymous referees are acknowledged for their constructive reviews.

References

- V. Amirthalingam, M. Karkhanavala, and U. Rao. Topotaxial phase change in Na_2SO_4 . *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 33(3):522–522, 1977.
- A. B. Anderson. Mechanism for forming hydrogen chloride and sodium sulfate from sulfur

- trioxide, water, and sodium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 106(21): 6262–6265, 1984.
- F. Barrere, M. M. Snel, C. A. van Blitterswijk, K. de Groot, and P. Layrolle. Nano-scale study of the nucleation and growth of calcium phosphate coating on titanium implants. *Biomaterials*, 25(14):2901–2910, 2004.
- H. Bing, P. He, C. Yang, Y. Shi, S. Zhao, and X. Bian. Impact of sodium sulfate on soil frost heaving in an open system. *Applied clay science*, 35(3):189–193, 2007.
- C. W. Correns. Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday society*, 5:267–271, 1949.
- L. De Coppet. Sur l’heptahydrate de sulfate de sodium. *Bulletin de la Societe Vaudoise des Sciences Naturelles*, 37:141, 1901.
- H. Derluyn, T. A. Saidov, R. M. Espinosa-Marzal, L. Pel, and G. W. Scherer. Sodium sulfate heptahydrate i: The growth of single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 329(1):44–51, 2011.
- J. Desarnaud. *Mécanisme de croissance et dissolution de cristaux de KCl sous charge: Apport dans la connaissance des mécanismes d’altération des pierres par les sels*. PhD thesis, Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2009.
- R. Espinosa, L. Franke, and G. Deckelmann. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials. *Construction and Building Materials*, 22(7):1350–1367, 2008.
- R. J. Flatt. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of crystal growth*, 242(3):435–454, 2002.
- W. Gans. Thermodynamic stability of sodium sulfate heptahydrate. *Z Phys Chem*, 111(1): 39–46, 1978.
- S. Genkinger and A. Putnis. Crystallisation of sodium sulfate: supersaturation and metastable phases. *Environmental geology*, 52(2):329–337, 2007.
- A. Goudie and H. A. Viles. *Salt weathering hazards*. Wiley Chichester, 1997.
- C. M. Grossi, R. Esbert, L. S. del Río, M. Montoto, and M. Laurenzi-Tabasso. Acoustic emission monitoring to study sodium sulphate crystallization in monumental porous carbonate stones. *Studies in conservation*, 42(2):115–125, 1997.

- D. Gunn. Effect of surface roughness on the nucleation and growth of calcium sulphate on metal surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 50(2):533–537, 1980.
- C. Hall and A. Hamilton. The heptahydrate of sodium sulfate: Does it have a role in terrestrial and planetary geochemistry? *Icarus*, 198(1):277–279, 2008.
- A. Hamilton and R. I. Menzies. Raman spectra of mirabilite, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and the rediscovered metastable heptahydrate, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Raman Spectroscopy*, 41(9):1014–1020, 2010.
- A. Hamilton, C. Hall, and L. Pel. Sodium sulfate heptahydrate: direct observation of crystallization in a porous material. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(21):212002, 2008.
- H. Hartley, B. M. Jones, and G. A. Hutchinson. Lxxv.—the spontaneous crystallisation of sodium sulphate solutions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 93:825–833, 1908.
- E. S. P. Landforms. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Process. Landforms*, 24:191–209, 1999.
- C. Lei, Z. Peng, T. Day, X. Yan, X. Bai, and C. Yuan. Experimental observation of surface morphology effect on crystallization fouling in plate heat exchangers. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 38(1):25–30, 2011.
- H. Loewel. Observations sur la sursaturation des dissolutions salines. *Ann Chim Phys*, 29:62–117, 1850.
- M. C. Malin. Salt weathering on mars. *Journal of Geophysical Research*, 79(26):3888–3894, 1974.
- P. Marliacy, R. Solimando, M. Bouroukba, and L. Schuffenecker. Thermodynamics of crystallization of sodium sulfate decahydrate in H_2O - NaCl - Na_2SO_4 : application to $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ based latent heat storage materials. *Thermochimica acta*, 344(1):85–94, 2000.
- R. M. E. Marzal and G. W. Scherer. Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environmental geology*, 56(3-4):605–621, 2008.
- I. D. Oswald, A. Hamilton, C. Hall, W. G. Marshall, T. J. Prior, and C. R. Pulham. In situ characterization of elusive salt hydrates the crystal structures of the heptahydrate and octahydrate of sodium sulfate. *Journal of the American Chemical Society*, 130(52):17795–17800, 2008.
- L. Pel and T. A. Saidov. The thermodynamic and poromechanic crystallization pressure of sodium sulfate heptahydrate: an nmr study.

- L. A. Rijniens, L. Pel, H. P. Huinink, and K. Kopinga. Salt crystallization as damage mechanism in porous building materials—a nuclear magnetic resonance study. *Magnetic resonance imaging*, 23(2):273–276, 2005.
- C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, and E. Sebastian. How does sodium sulfate crystallize? implications for the decay and testing of building materials. *Cement and concrete research*, 30(10):1527–1534, 2000.
- T. A. Saidov. *Sodium sulfate heptahydrate in weathering phenomena of porous materials*. PhD thesis, Ph. D thesis, Eindhoven University of Technology, the Netherlands, 2012.
- T. A. Saidov, R. M. Espinosa-Marzal, L. Pel, and G. W. Scherer. Nucleation of sodium sulfate heptahydrate on mineral substrates studied by nuclear magnetic resonance. *Journal of Crystal Growth*, 338(1):166–169, 2012.
- T. A. Saidov, N. Shahidzadeh, and L. Pel. Crystallization of sodium sulfate on hydrophilic/hydrophobic surfaces during drying: An nmr study. *EPL (Europhysics Letters)*, 102(2):28003, 2013.
- G. W. Scherer. Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1613–1624, 2004.
- S. Sen and T. Mukerji. A generalized classical nucleation theory for rough interfaces: application in the analysis of homogeneous nucleation in silicate liquids. *Journal of non-crystalline solids*, 246(3):229–239, 1999.
- N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafai, D. Bonn, and G. Wegdam. Salt crystallization during evaporation: impact of interfacial properties. *Langmuir*, 24(16):8599–8605, 2008.
- C. Sperling and R. Cooke. Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallization and hydration processes in hot, arid environments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 10(6):541–555, 1985.
- M. Steiger. Crystal growth in porous materials—i: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of crystal growth*, 282(3):455–469, 2005.
- M. Steiger and S. Asmussen. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17):4291–4306, 2008.
- N. Tsui, R. J. Flatt, and G. W. Scherer. Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of cultural heritage*, 4(2):109–115, 2003.

- E. R. Washburn and W. J. Clem. The transition temperature of sodium sulfate heptahydrate.
Journal of the American Chemical Society, 60(4):754–757, 1938.
- E. M. Winkler and P. C. Singer. Crystallization pressure of salts in stone and concrete.
Geological Society of America Bulletin, 83(11):3509–3514, 1972.

4.2.3 Suivi thermique sur les solutions salines en système ouvert

Ce travail fait suite à l'étude des cristallisations de sulfates de sodium en système clos. Ici, les processus de cristallisation/dissolution sont appréhendés de la même manière à l'aide du suivi de température mais cette fois-ci en système ouvert (*i.e.* les solutions sont soumises à l'évaporation). Des cycles de refroidissement/chauffage ont été réalisés sur des solutions avec la même concentration qu'en système clos (cf. chapitre 3 ; protocoles expérimentaux).

Quatre expériences de suivi de température ont ainsi été effectuées sur des solutions de sulfates de sodium durant les cycles de refroidissement/chauffage (FIGURE 4.1, FIGURE 4.3 et FIGURE 4.4). Les trois figures montrent le signal de température de l'enceinte climatique (*i.e.* la température de référence) et de la solution, en fonction du temps ; comme précédemment pour les solutions en système clos, ΔT (différence de température entre la référence et l'échantillon) est également représentée. La non reproductibilité entre les cycles de température indique une évolution du système ouvert au cours du temps. Le suivi de température montre plusieurs réactions exo et endothermiques au cours de l'expérience.

La FIGURE 4.1 présente un exemple de résultats obtenus pour deux expériences.

Cycle 1 Durant ce cycle, une réaction exothermique apparaît au cours du refroidissement entre +50 °C et +5 °C, et plus précisément aux alentours de +14,7 °C. Elle se caractérise sur la courbe ΔT par un pic avec une amplitude de +2,8 °C sur un intervalle de temps assez long (~ 67 min). L'augmentation de température est progressive. Les caractéristiques de ce pic de ΔT sont similaires à celles observées pour la formation de SS7 en système clos.

Durant le refroidissement de +5 °C à -10 °C, une « zone » exothermique apparaît à -5,9 °C. Elle englobe deux réactions exothermiques se produisant presque simultanément. Le premier pic est étroit (durée ~ 15 min) avec une augmentation brutale de la température (hauteur du pic : +4,9 °C). Ce pic est attribué à la cristallisation de la SS10. En effet, la morphologie du pic est cohérente avec la description faite par Espinosa-Marzal et Scherer (2008). Le deuxième pic est moins étroit (durée du pic : 50 min) et son augmentation en température est tout aussi brutale. Ce pic peut être comparé à celui observé dans le cas de la formation de la glace à partir de l'eau pure (FIGURE 4.2). Le pic de formation de glace (FIGURE 4.2) est très similaire à celui observé dans le cas de la solution (FIGURE 4.1). Hormis la température à laquelle a lieu la réaction, l'ajout de sel à l'eau pure abaisse la température de changement d'état : elle passe de 0 °C à ~ -1 °C (dans le cas de Na_2SO_4). Ainsi, le pic observé à partir de la solution saline correspond en majorité à la formation de la glace (à ~ 89 % ; cf. chapitre 2, processus de cristallisation) ; SS10 peut également cristalliser en faible proportion (~ 11 % ; cf. chapitre 2, processus de cristallisation). De plus, la glace est la troisième et dernière phase à pouvoir cristalliser dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à cette température. On notera que la glace cristallise dans les deux cas à une température inférieure à l'eutectique du système considéré, indiquant

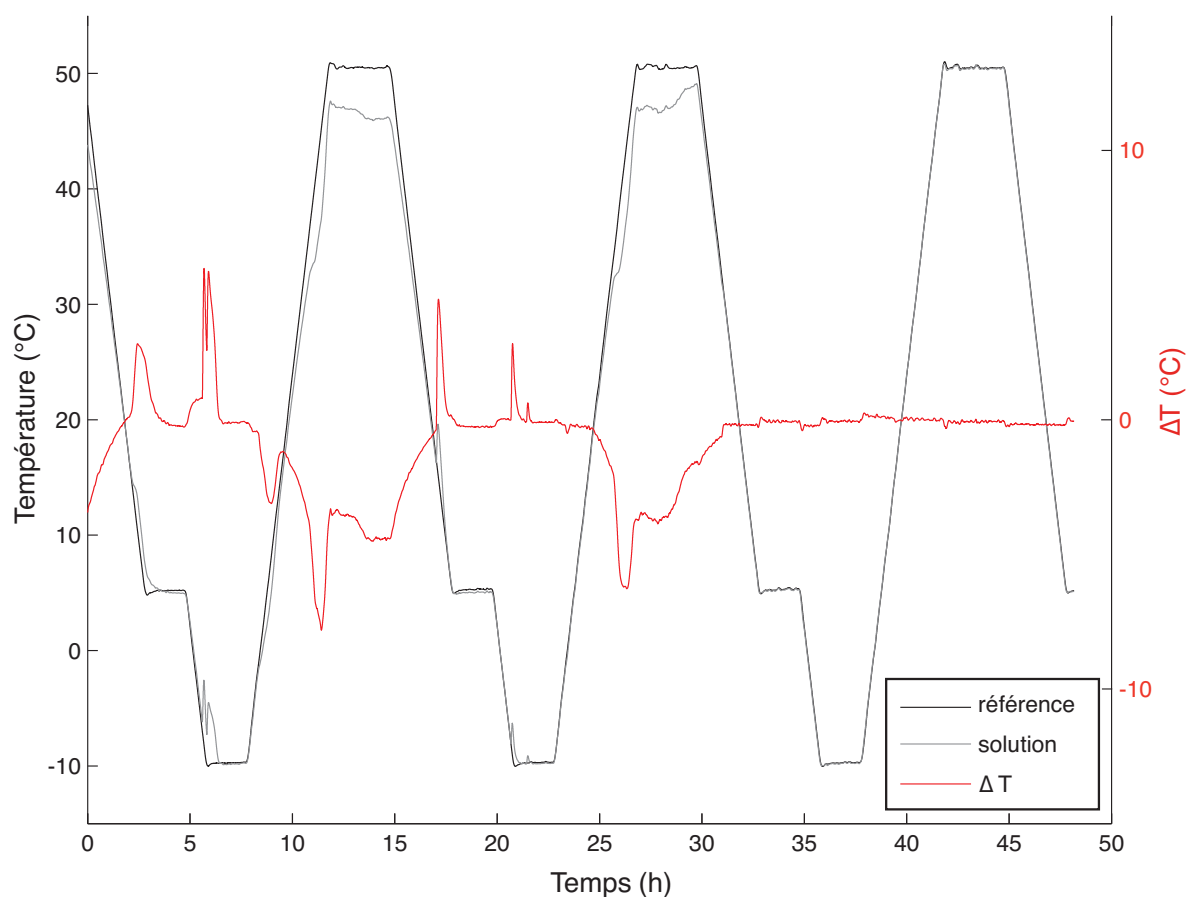


FIGURE 4.1 – Diagramme de température en fonction du temps : signal de température de la référence (courbe noire) et de la solution (courbe grise) durant trois cycles de refroidissement/chauffage. La courbe ΔT (en rouge) est la différence entre le signal de température de la solution et celui de la référence.

ici un phénomène de surfusion.

Au cours du réchauffement entre -10 °C à $+50\text{ °C}$, deux réactions endothermiques sont observées. Ces deux réactions se présentent sous forme de pics négatifs selon ΔT . La première réaction à $-1,2\text{ °C}$ correspond à la fusion de la glace. La deuxième réaction débute à $+25,9\text{ °C}$, avec une inflexion maximum à $+33,4\text{ °C}$. Cette réaction correspond à la dissolution de SS10, ce qui est cohérent avec les travaux de Hamilton et Hall (2008). Ensuite, le signal de température de la solution évolue jusqu'à $+46\text{ °C}$, n'atteignant pas le signal de référence de la consigne de température du plateau à $+50\text{ °C}$. Cette difficulté à atteindre le plateau à $+50\text{ °C}$ est due à l'effet de refroidissement lié à l'évaporation de l'eau.

Cycle 2 Au cours du second refroidissement de $+50\text{ °C}$ à $+5\text{ °C}$, un pic de température apparaît à $\pm 16,8\text{ °C}$. Ce pic se produit sur un intervalle de temps de 30 min et a une hauteur de $+4,9\text{ °C}$ (cf. la courbe ΔT). Ce pic, caractérisé par une augmentation brutale de la température, diffère nettement de celui observé au cours de la même phase du cycle précé-

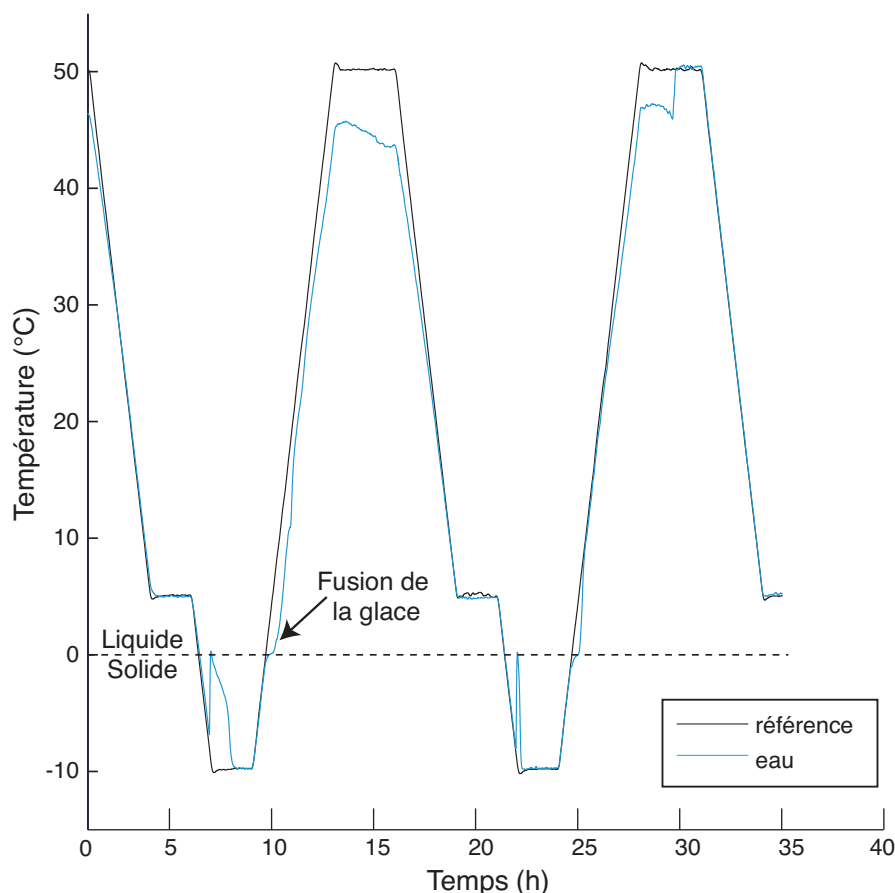


FIGURE 4.2 – Diagramme de température en fonction du temps dans le cas de l'eau pure : signal de température de la référence (courbe noire) et de l'eau pure (courbe bleue) durant deux cycles de refroidissement/chauffage.

dent. Ses caractéristiques morphologiques ressemblent davantage à celles du pic associé à la cristallisation de SS10.

Durant le refroidissement de $+5\text{ °C}$ à -10 °C , on observe deux pics exothermiques. Le premier apparaît à $-7,6\text{ °C}$ et est relativement étroit (durée : 25 min) avec une augmentation brutale de la température (hauteur : $+2,9\text{ °C}$). Il est attribué à la cristallisation de SS10. Le second pic qui apparaît à -10 °C est attribué en majorité à la cristallisation de la glace, et est aussi accompagné de SS10. On notera que ces deux pics de température également observés au cours du premier cycle, sont beaucoup moins intenses du fait de la perte d'eau du système par évaporation.

Au cours du chauffage de -10 °C à $+50\text{ °C}$, on retrouve les deux mêmes réactions endothermiques observées au premier cycle mais avec une plus faible intensité. La première réaction, seulement observable sur la courbe ΔT , apparaît à $-0,9\text{ °C}$, et correspond à la fusion de la glace. La deuxième réaction se produit à $+32,7\text{ °C}$ et correspond à la dissolution de SS10. Après ces deux réactions, le signal de température de la solution n'atteint pas la température de consigne de $+50\text{ °C}$ en raison du processus endothermique d'évaporation de l'eau libre.

Cycle 3 Au cours de ce cycle, aucune réaction, que ce soit exo- ou endo-thermique, n'apparaît. Le signal de température de la solution coïncide avec celui de la température de référence. Ceci indique qu'il n'y a aucune phase à cristalliser, ce qui suggère une déshydratation totale du système par évaporation de l'eau. Le système chimique a évolué au cours des cycles par évaporation et il ne reste théoriquement plus que des cristaux de sels anhydres (Thn) à la fin de l'expérience.

La FIGURE 4.3 présente un second type de résultat qui est relativement proche de ceux décrits précédemment.

Cycle 1 Pendant ce cycle, le refroidissement de $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ fait apparaître deux réactions exothermiques : la première à $+8\text{ }^{\circ}\text{C}$, et la seconde sur le palier à $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sur la courbe ΔT , la première réaction se caractérise par un pic de température avec une hauteur de $2,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ se produisant sur un grand intervalle de temps (82 min). La température d'apparition ainsi que les caractéristiques de ce pic permettent d'affirmer que ce dernier est bien celui de SS7. La seconde réaction est caractérisée par un pic plus étroit (durée : 42 min) qui est beaucoup plus abrupt que le pic précédent (hauteur : $+8,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). De part sa morphologie, ce pic est attribué à la formation de SS10.

Au cours du refroidissement de $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, aucune réaction exo et/ou endothermique ne se produit.

Durant le réchauffement de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, un seul pic endothermique est observé à $+33,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à la dissolution de SS10.

Cycle 2 Pendant le second refroidissement de $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$, un pic de température apparaît à $\pm 14\text{ }^{\circ}\text{C}$ sur un intervalle de temps de 33 min avec une hauteur de $+5,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce pic, caractérisé par une augmentation abrupte de la température, est comparable à celui correspondant à la cristallisation de SS10 observé au cycle 1.

Au cours du refroidissement de $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, deux réactions exothermiques se produisent. La première apparaît à $-6,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec un pic de température brutal (hauteur : $+5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) et se produit sur un intervalle de temps de 42 min. Il est attribué à la cristallisation de SS10. La seconde réaction, intervenant à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, est caractérisée par un pic plus étroit (durée : 25 min) et tout aussi brutal que le précédent (hauteur : $+6,3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Il correspond en majeure partie à la cristallisation de la glace, mais aussi de SS10.

Pendant la période de chauffage de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, deux pics de température endothermiques apparaissent. Le premier se produit à $-1,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ et coïncide avec la fusion de la glace. Le deuxième se manifeste à $+33,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ correspondant à la dissolution de SS10. Après l'apparition de ces deux pics, le signal de température de la solution n'atteint pas la température de consigne de $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à cause de l'évaporation de l'eau libre.

Cycle 3 Pendant le 3ème cycle, aucune réaction endo- ou exo-thermique n'est observée indiquant la disparition totale de l'eau libre et laissant place à des cristaux de sels anhydres (thn).

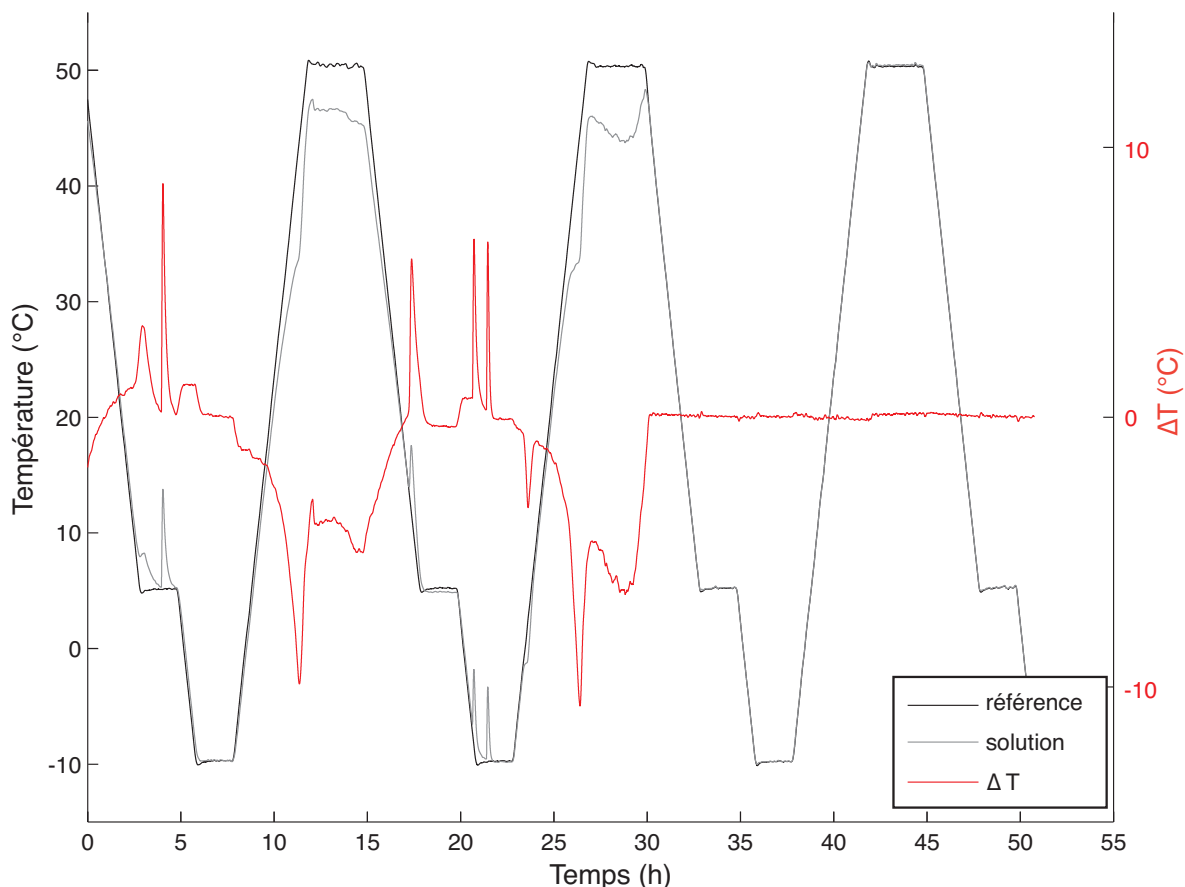


FIGURE 4.3 – Diagramme de température en fonction du temps : signal de température de la référence (courbe noire), de la solution (courbe grise) et ΔT durant trois cycles de refroidissement/chauffage.

La FIGURE 4.4 présente un troisième type de résultat obtenu, montrant une séquence de cristallisation différente.

Cycle 1 Durant le refroidissement de $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ du 1er cycle, un pic abrupt de température apparaît à $\pm 19,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Selon ΔT , ce pic étroit se produit sur un intervalle de temps de 38 min et a une intensité très élevée (environ $+12,6\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ce pic est caractérisé par une augmentation brutale de la température, et n'est pas du tout semblable à celui identifié pour la SS7. Ses caractéristiques morphologiques sont plus en adéquation avec celles correspondant à la cristallisation de SS10.

Pendant le refroidissement de $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, un nouveau pic exothermique apparaît à $-8,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce pic est relativement étroit (durée $\sim 30\text{ min}$) avec une augmentation brutale de la température (hauteur de $+7,3\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ce pic correspond possiblement à la cristallisation majeure de la glace, accompagnée de SS10 en minorité.

La cristallisation de la glace est confirmée par la première réaction endothermique qui apparaît à $-1,2^{\circ}\text{C}$ lors de la phase de chauffage de -10°C à $+50^{\circ}\text{C}$ et qui correspond à sa réaction de dissolution. Le deuxième pic endothermique se produit à $+34,6^{\circ}\text{C}$ et suggère la dissolution de SS10.

Cycle 2 Durant le refroidissement de $+50^{\circ}\text{C}$ à $+5^{\circ}\text{C}$ du second cycle, un pic exothermique abrupt apparaît à $\pm 13,7^{\circ}\text{C}$. Ce pic présente une morphologie similaire à celui du cycle précédent mais avec une intensité moindre. Il est tout aussi étroit (durée : 25 min) et son augmentation en température est forte (hauteur : $+4,2^{\circ}\text{C}$). Comme pour le cycle précédent, ce pic correspond à la cristallisation de SS10.

Durant le refroidissement de $+5^{\circ}\text{C}$ à -10°C , un nouveau pic exothermique apparaît à $-8,5^{\circ}\text{C}$. Il est relativement étroit (durée : 20 min) avec une augmentation brutale de la température (hauteur : $+4,4^{\circ}\text{C}$). Comme pour le cycle précédent, ce pic pourrait correspondre en grande partie à la cristallisation de la glace, associée à SS10.

Au cours du chauffage de -10°C à $+50^{\circ}\text{C}$, une seule réaction endothermique est observée à $+32,5^{\circ}\text{C}$ qui indique la dissolution de SS10. On n'observe pas de réaction endothermique correspondant à la fusion de la glace comme précédemment ce qui suggère que le second pic exothermique correspond seulement à la cristallisation de SS10. Durant le palier de $+50^{\circ}\text{C}$, le signal de température de l'échantillon rejoint celui de la référence, indiquant la disparition du phénomène de refroidissement par évaporation ce qui suggère le départ total de l'eau ($\Delta T=0$).

Cycle 3 Aucune réaction exo ou endothermique n'est observée durant ce cycle. Le signal de température de la solution se superpose parfaitement à celui de la température de référence. Ceci indique que le système chimique a évolué vers un système totalement anhydre et qu'il ne reste plus que des cristaux de sels anhydres à la fin de l'expérience.

Le suivi de température est utilisé dans le but d'étudier les signatures thermiques associées aux processus de cristallisation/dissolution des hydrates de sulfate de sodium. L'ensemble des expériences menées dans cette étude montre trois types de résultats qui diffèrent principalement au cours du premier cycle. En effet, différentes séquences de cristallisation ont été enregistrées durant le premier refroidissement de $+50^{\circ}\text{C}$ et $+5^{\circ}\text{C}$. On constate que :

- la cristallisation de SS7 peut apparaître seule (FIGURE 4.1) ;
- elle peut être suivie de la cristallisation de SS10 (FIGURE 4.3). SS7 ne se forme que durant le premier cycle, alors qu'en système clos, elle apparaît à chaque cycle de température ;
- la formation de SS10 seule (FIGURE 4.4).

Pendant le second cycle de refroidissement de $+5^{\circ}\text{C}$ à -10°C , on observe généralement la cristallisation de SS10 ainsi que de la glace (FIGURE 4.1 et FIGURE 4.4) dans les conditions qui suggère celles de l'eutectique (SS10 + glace), lorsqu'il y a assez d'eau libre disponible. Ces résultats sont comparables à ceux observés en système clos. Selon la FIGURE 4.3, la glace

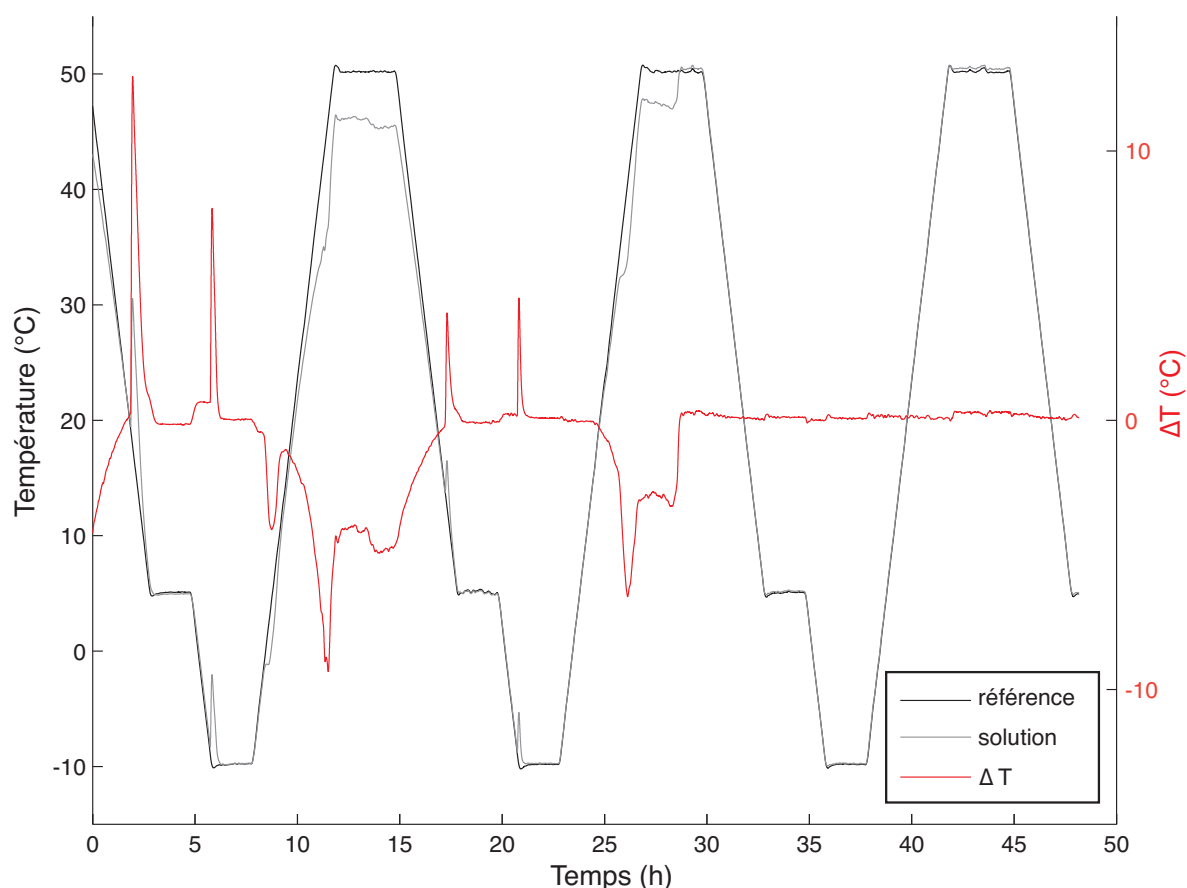


FIGURE 4.4 – Diagramme de température en fonction du temps : signal de température de la référence (courbe noire), de la solution (courbe grise) et ΔT durant trois cycles de refroidissement/chauffage.

n'apparaît pas malgré la présence d'eau dans le système chimique. Ceci est peut-être dû à l'évolution du système chimique par déshydratation et à l'absence d'eau non liée pour former de la glace.

Dans toutes les expériences, lors du réchauffement de -10 °C à $+50\text{ °C}$, on constate deux phases de dissolution : une correspondant à la fusion de la glace en dessous ou proche de -1 °C , l'autre à la dissolution de SS10 qui se produit généralement à une température proche de sa température limite de stabilité ($32,4\text{ °C}$). L'absence du pic de fusion de la glace observée dans certains cycles est due à l'absence de la cristallisation de cette phase ; ce qui peut s'expliquer par des phases de surfusion

L'évaporation totale de l'eau libre dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ fait qu'à la fin de l'expérience il n'y a plus que des cristaux de sulfate de sodium anhydres (thn). Ceci est observé au cours du cycle 3 pour les trois types de résultats.

Conclusion

Cette étude présente les signatures thermiques caractéristiques de chaque hydrate de sulfate de sodium ainsi que de la glace en système ouvert. On peut noter qu'elles ressemblent fortement à celles observées en système clos. La grande différence entre le suivi de température en système clos et celui en système ouvert est la non reproductibilité des cycles en système ouvert en raison de l'évolution de la composition du système chimique par évaporation. Ce processus va jouer un rôle primordial dans l'apparition des phases. On constate ainsi que SS7 ne se forme que durant le premier cycle et peut même ne pas apparaître. Quant à SS10, cette phase cristallise très facilement : soit à partir de l'heptahydrate, soit directement à partir de la solution. Comme pour les solutions en système clos, on constate que la cristallisation de SS10 à partir d'une solution libre beaucoup plus de chaleur que lorsqu'elle cristallise à partir de SS7 par une réaction d'hydratation. À des températures négatives et suivant la disponibilité en eau libre dans le système, la glace peut apparaître, accompagnée de SS10. Les signatures thermiques associées aux processus de dissolution sont tout aussi importantes que celles liées aux processus de cristallisation. Elles marquent la disparition d'une phase spécifique qui est apparue au cours de l'expérience. Elles s'avèrent un critère finalement tout aussi déterminant pour confirmer la cristallisation de la phase spécifique en question.

4.3 Cristallisation et dissolution des sels dans des pierres saturées : suivi thermique sur des échantillons de calcaire en système pseudo clos et ouvert

Ce travail fait suite à l'étude des cristallisations des hydrates de sulfate de sodium à partir de solutions en système clos et ouvert. On étudie ici le comportement thermique des cristallisations/dissolutions des phases du système Na_2SO_4 grâce au suivi de température mais cette fois-ci au sein d'un milieu poreux constitué de calcaires de Saint-Maximin (SMAX) et de Savonnières (SAV). Les résultats seront comparés à ceux obtenus avec les solutions de sulfates de sodium en système clos et ouvert.

Plusieurs séries de deux échantillons ont été soumises à des cycles de température correspondant au protocole 2 (cf. chapitre 3, protocoles expérimentaux), en prenant soin de les placer au même endroit dans l'enceinte climatique afin d'avoir des conditions identiques à chaque expérience. La zone retenue est celle de moindres perturbations, c'est-à-dire celle où le ventilateur de l'enceinte a le moins d'influence. L'hygrométrie à l'intérieur de l'étuve est fixée à 30 % d'humidité relative. Elle a également été mesurée toutes les minutes au cours des expériences à l'aide d'un capteur Honeywell (modèle HIH-4000 series) placé dans l'enceinte à proximité des échantillons.

Deux types d'expériences ont donc été menées sur les pierres calcaires sous des conditions environnementales différentes : en système pseudo clos, et en système ouvert. Les résultats obtenus pour chaque condition expérimentale sont différents mais répétitifs. Ils sont présentés sur la FIGURE 4.5, la FIGURE 4.6 et la FIGURE 4.7. Les trois figures montrent le signal de température de l'enceinte climatique (*i.e.* la température de référence), de l'échantillon en surface, du coeur de l'échantillon et de l'humidité relative, en fonction du temps. ΔT , qui est la différence de température entre la référence et le coeur de l'échantillon, est également représentée. Comme dans les expériences sur les solutions, plusieurs réactions exo- et endothermiques ont été enregistrées au cours des expériences.

Suivi thermique en système pseudo clos

La première évidence en observant les résultats présentés sur la figure FIGURE 4.5 est la bonne reproductibilité entre les cycles de température. Ceci suggère que le système revient à l'état initial à la fin de chaque cycle (*i.e.* toutes les phases cristallisées sont dissoutes durant la période de chauffe entre $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$). On constate également que les courbes de température du milieu et de la surface de l'échantillon montrent des événements thermiques mais avec des intensités différentes. Mais ces différences ne sont pas trop marquées. On se contentera donc de ne présenter que les résultats à partir du suivi de température au centre de l'échantillon et du ΔT (FIGURE 4.5a).

Au cours du premier cycle, une réaction exothermique se produit pendant le refroidissement entre $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+6,3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Selon la courbe de ΔT , ce pic positif et brutal a une hauteur de $14,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ et se produit sur un intervalle de temps égal à 27 min. Ses caractéristiques morphologiques coïncident fortement avec celles de la cristallisation de SS10. Durant le refroidissement de $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, une seconde réaction exothermique se manifeste à $-6,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce pic, tout aussi brutal que le premier avec une rupture de pente, est moins intense (hauteur du pic $6,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) et se produit sur un même intervalle de temps (27 min). Il correspond à la cristallisation de la glace (+ SS10).

Pendant le réchauffement de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, on observe deux réactions endothermiques. La première réaction se produit à $-1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à la fusion de la glace. La seconde commence à $+18,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une inflexion maximum marquée à $+31,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à la dissolution de SS10. Le signal de température au coeur de l'échantillon évolue jusqu'à plus ou moins $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, atteignant ainsi la température de référence. Les mêmes réactions exo- et endothermiques sont observées pour les deux autres cycles. Les caractéristiques morphologiques de leurs pics de température sont très proches de celles présentées pour le 1er cycle. Cependant, on constate une faible diminution, très peu significative, de la hauteur des pics de cristallisation de SS10 de l'ordre de $\pm 0,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ceci est également observé pour la réaction de cristallisation de SS10 + glace. Ces différences, à la limite de la perception, suggèrent que le système n'est pas parfaitement clos : on discutera alors de système pseudo-clos.

Cette expérience a également été réalisée sur les échantillons SAV. Les résultats obtenus

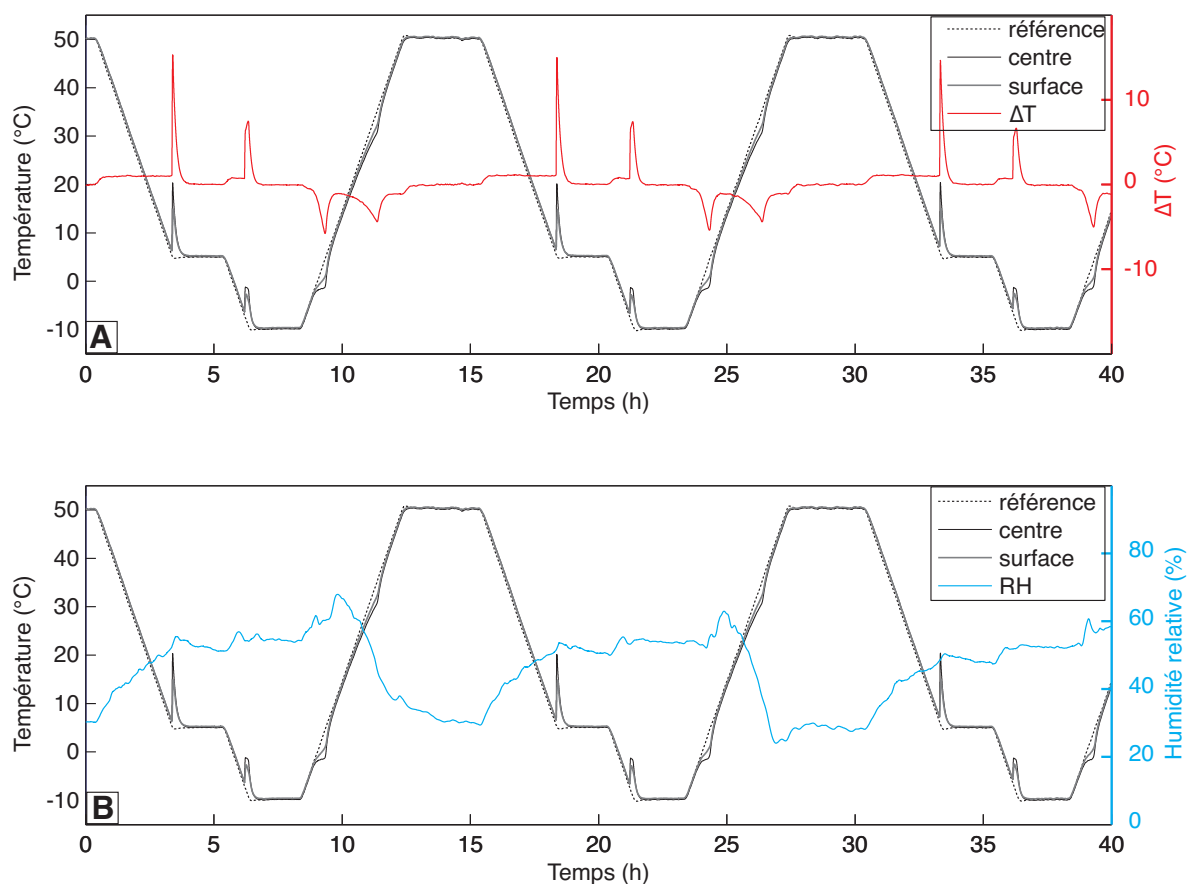


FIGURE 4.5 – Diagramme de température de l'échantillon SMAX en fonction du temps en système pseudo-clos : signal de température de la référence (courbe noire), du milieu (courbe grise) et de la surface de l'échantillon (courbe gris foncé) durant trois cycles de refroidissement/chauffage avec A) La courbe ΔT (en rouge) et B) l'humidité relative (en bleue).

sont très similaires. La seule différence est la hauteur du pic de cristallisation de SS10 qui est plus importante pour SMAX que pour SAV.

Suivi thermique en système ouvert

En système ouvert, le premier résultat frappant (FIGURE 4.6 et FIGURE 4.7), est la non reproductibilité entre les cycles de température indiquant une évolution du système chimique au cours du temps.

La FIGURE 4.6 présente un exemple de résultats obtenus pour les échantillons de calcaires SMAX.

On observe que les courbes de température du centre et de la surface de l'échantillon ont enregistré les mêmes événements mais avec des intensités différentes et un éventuel léger décalage dans le temps. Les réactions exo- et endo-thermiques sont d'autant plus marquées

lorsque la température est mesurée au centre de l'échantillon. Le signal de température en surface est plus faible au moment des réactions en raison de l'effet de l'évaporation de l'eau qui induit un refroidissement. Ainsi seuls les résultats du suivi de température au centre de l'échantillon et de ΔT seront discutés (FIGURE 4.6a).

Au cours du premier cycle, une réaction exothermique se produit durant le refroidissement entre $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+17,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sur la courbe de ΔT , on observe un pic positif avec une hauteur de $+9,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ qui se produit sur un intervalle de temps relativement court (22 min). Ce pic apparaît de manière brutale. Ses caractéristiques morphologiques rappellent celles de la cristallisation de SS10. Durant le refroidissement de $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, un second pic exothermique se manifeste à $-5,8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ce pic est tout aussi abrupt que le précédent mais est nettement moins intense (hauteur : $+4,6\text{ }^{\circ}\text{C}$) et se produit sur une durée similaire au pic précédent (21 min). Il correspond en majorité à la cristallisation de la glace accompagnée de SS10 comme constaté dans les études précédentes sur les solutions.

Pendant le réchauffement de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, deux réactions endothermiques sont observées. Ces deux réactions se présentent sous la forme de pics négatifs selon la courbe de ΔT . La première réaction se produit à $-1,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ et correspond à la fusion de la glace. La seconde commence à $+13,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ avec une inflexion maximum marquée à $+33,4\text{ }^{\circ}\text{C}$, et correspond à la dissolution de SS10. Le signal de température de l'échantillon, au cœur de l'échantillon évolue ensuite péniblement jusqu'à $\pm +50\text{ }^{\circ}\text{C}$, n'atteignant pas totalement le signal de référence. Cette difficulté peut s'expliquer par l'effet du refroidissement lié à l'évaporation de l'eau.

Les mêmes pics exo- et endo-thermiques sont observés pour le deuxième cycle mais avec des intensités beaucoup plus faibles. Durant le troisième cycle, le pic qui se produit au cours du refroidissement de $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ disparaît totalement, suggérant l'évaporation totale de l'eau libre dans le système chimique (*i.e.* eau disponible après la cristallisation de SS10). Ceci est confirmé par l'absence de pic de fusion de la glace au cours du réchauffement. On ne constate que l'apparition de SS10 et sa signature thermique décroît en intensité. A la fin de l'expérience, SS10 a totalement disparu au profit de la thn (FIGURE 4.6). Le système est alors totalement déshydraté par évaporation.

Malgré le fait que l'humidité relative ait une valeur de consigne constante de 30 % au cours de l'expérience, les mesures montrent de fortes fluctuations (FIGURE 4.6b) avec néanmoins des motifs répétitifs mais pas parfaitement reproductibles d'un cycle à un autre.

La FIGURE 4.7 présente un exemple de résultats obtenus pour les échantillons de calcaire SAV.

Les courbes de température du cœur et de la surface de l'échantillon présentent à nouveau les mêmes événements mais avec des intensités différentes. Comme précédemment, on se contentera donc de ne présenter que les résultats du suivi de température du cœur de l'échantillon et du ΔT (FIGURE 4.7a).

Durant le 1er cycle, un pic exothermique apparaît au cours du refroidissement de $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$

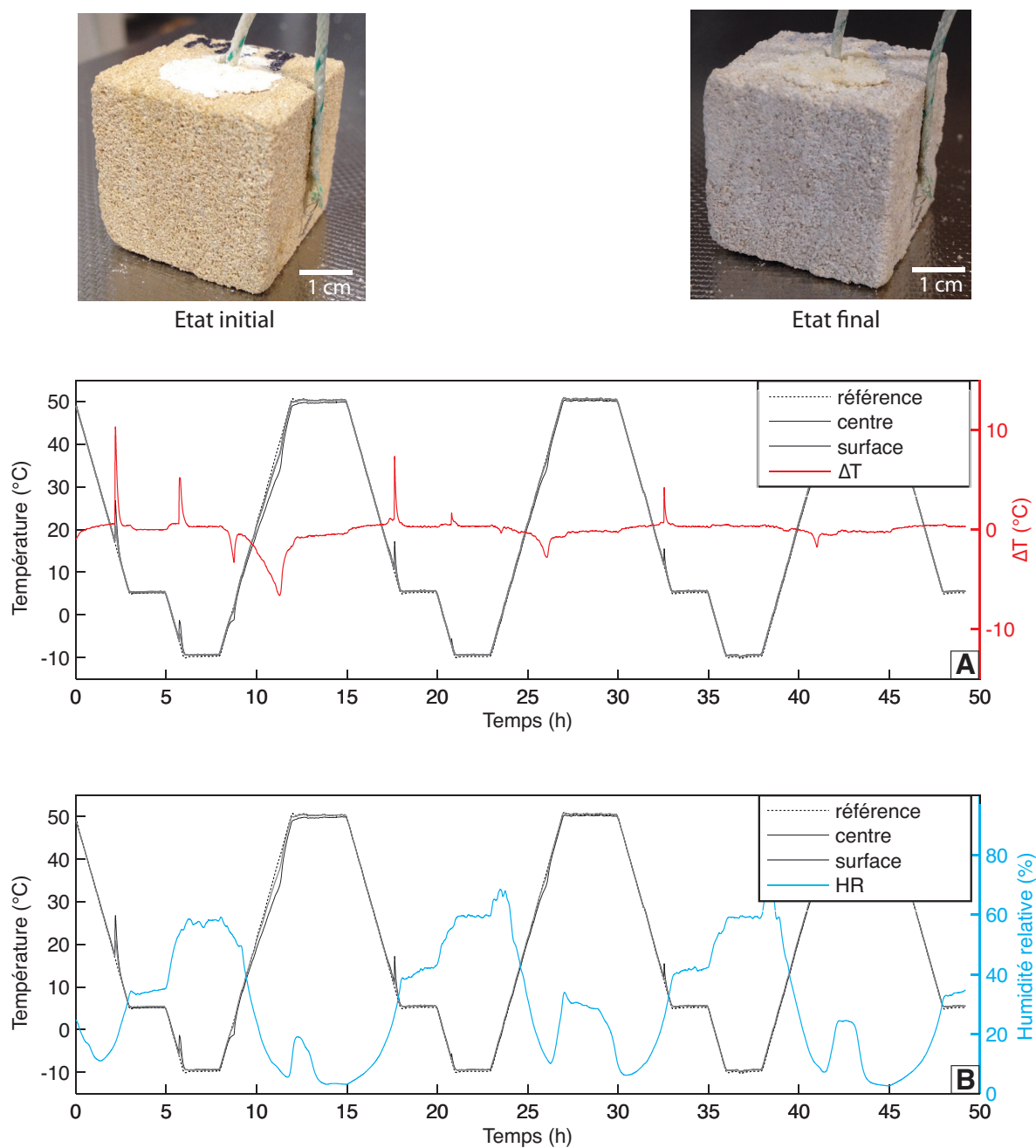


FIGURE 4.6 – Suivi de température de l'échantillon SMAX en fonction du temps en système ouvert : signal de température de la référence (courbe noire pointillée), du milieu (courbe noire continue) et de la surface de l'échantillon (courbe grise) durant trois cycles de refroidissement/chauffage avec A) La courbe ΔT (en rouge) et B) l'humidité relative (HR, en bleue). Des photos de l'échantillon SMAX avant/après les cycles de température sont également représentées.

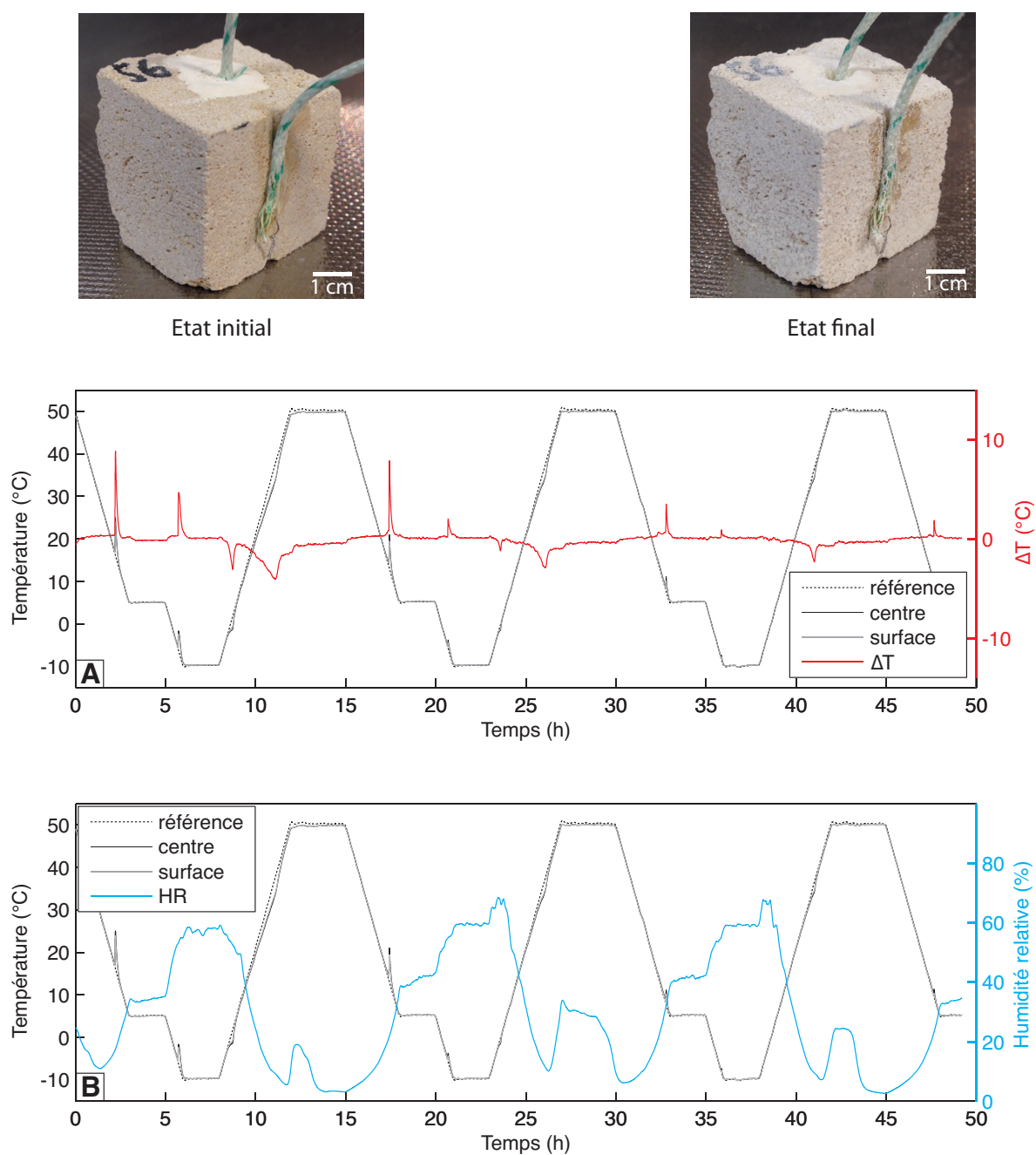


FIGURE 4.7 – Diagramme de température de l'échantillon SAV en fonction du temps en système ouvert : signal de température de la référence (courbe noire en pointillée), du milieu (courbe noire continue) et de la surface de l'échantillon (courbe grise) durant trois cycles de refroidissement/chauffage avec A) La courbe ΔT (en rouge) et B) l'humidité relative (en bleue) et des photos de l'échantillon SAV avant/après les cycles de température sont également représentées.

à +5 °C et plus précisément à +16,8 °C. Il est caractérisé sur la courbe ΔT par un pic positif et brutal avec une hauteur de +8,6 °C qui se produit sur un intervalle relativement court (~ 21 min). Ce pic est attribué à la cristallisation de SS10. Pendant le refroidissement de +5 °C à -10 °C, une autre réaction exothermique se produit à -5,5 °C. Le pic correspondant à cette réaction est également abrupt avec une hauteur de pic plus faible (4,6 °C) sur un intervalle de temps similaire (22 min). Il correspond en grande partie à la cristallisation de la glace (et aussi de SS10) ; ces résultats sont semblables à ceux obtenus sur les solutions mais également sur les échantillons SMAX.

Au cours du réchauffement de -10 °C à +50 °C, on constate deux pics endothermiques. Le premier se produit à -1,3 °C et correspond à la fusion de la glace. Le second débute à +14,6 °C avec une inflexion maximale à +33,7 °C, et indique la dissolution de SS10. Ensuite, les signaux de température de l'échantillon en surface et au centre de l'échantillon évoluent jusqu'à atteindre le signal de référence à +50 °C.

Au cours des cycles 2 et 3, on observe l'apparition des mêmes réactions exo- et endothermiques mais sous forme de pics beaucoup moins intenses. La présence de pic de cristallisation de SS10, durant le 4ème cycle, suggère que de l'eau reste toujours présente dans le système. Contrairement à la roche SMAX, le système ne s'est pas complètement déshydraté.

L'humidité relative montre les mêmes variations que l'expérience précédente : une non reproductibilité d'un cycle à un autre (FIGURE 4.7b).

Comparaison des deux pierres

Les deux pierres présentent les mêmes séquences de cristallisation au sein de leur réseau poreux à savoir SS10 et la glace. Cependant, ces deux phases de cristallisation montrent des intensités de pic différentes dès le début de l'expérience. Lors du premier cycle, le calcaire SMAX présente un pic de température plus important lors de la cristallisation de SS10. Ceci peut s'expliquer par les propriétés physiques des deux pierres. En effet, comme décrit dans le chapitre 3, ces pierres ont une porosité équivalente, supérieure à 30 % mais ont des propriétés de transferts de fluide différentes. Lors des essais d'absorption par immersion totale (cf. chapitre 3), on a constaté que les pierres SAV et SMAX ont des valeurs moyennes d'absorption totale très divergentes. La pierre SAV a une absorption de l'ordre de 11,5 % nettement inférieure à celle du calcaire SMAX (17 %). Ainsi, le calcaire SMAX absorbe une plus grande quantité pour un temps donné qui est inférieur au temps nécessaire à SAV d'être saturée. La quantité de solution absorbée par SMAX permet un fort dégagement de chaleur et donc un ΔT plus important au moment du processus de cristallisation de SS10. On constate également qu'au bout de 3 cycles de refroidissement/chauffage, l'eau présente dans le système s'est totalement évaporée pour le calcaire SMAX, contrairement à la pierre SAV. Ceci peut s'expliquer par le fait que SMAX rejette beaucoup plus vite l'eau par évaporation que SAV (cf. chapitre 3). Des figures d'altération différentes peuvent ainsi apparaître. Les deux pierres présentent des efflorescences sur leur surface. Néanmoins, la pierre SMAX montre de petites boursoufflures ou

des dépôts blancs compacts, remplissant les pores visibles à la surface de la pierre.

Que ce soit en système clos ou en système ouvert, seules les cristallisation de SS10 et de la glace ont été observées au sein du milieu poreux des pierres SAV et SMAX. Selon les conditions expérimentales utilisées, les pics de cristallisation sont les mêmes mais montrent des variations en terme d'intensité et une évolution au cours des cycles. Le suivi de l'humidité relative n'apporte pas d'information pertinente si ce n'est que l'enceinte climatique n'arrive pas à bloquer sa valeur de consigne à 30 %.

De nombreux travaux ont déjà été publiés concernant l'étude des matériaux poreux saturés en sulfates de sodium soumis à des refroidissements en système confiné (Espinosa-Marzal et Scherer, 2008 ; Hamilton et al., 2008 ; Pel et Saidov, 2013) et ont démontré la cristallisation de SS7. Les résultats de notre étude n'ont pas permis d'observer la cristallisation de SS7 en système ouvert et pseudo confiné. Cette contradiction peut être due au protocole expérimental utilisé dans cette étude. Il est toutefois relativement proche de celui publié par Pel *et al.* (2010) et Saidov *et al.* (2012) ; la différence principale est le confinement de l'échantillon. Dans leurs études (Pel *et al.*, 2010 ; Saidov *et al.*, 2012), l'échantillon est scellé dans un support en téflon dans le but d'éviter l'évaporation. En revanche, nos échantillons sont soumis directement à l'évaporation après saturation. Ils sont ainsi plus exposés aux perturbations extérieures (telles que les oscillations de l'HR entre 10 et 55 % durant les cycles, la ventilation de l'enceinte climatique,...) qui peuvent agir sur l'apparition des séquences de cristallisation au cours des cycles de refroidissement/chauffage.

4.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter les différentes signatures thermiques des deux hydrates obtenues à partir de cycles de refroidissement/chauffage sur des solutions salines. Ces mêmes expériences ont été menées sur les pierres calcaires SMAX et SAV afin d'observer ces mêmes signatures thermiques au sein de leur réseau poreux. On constate l'absence de cristallisation de SS7 dans les pierres selon notre protocole alors que SS10 apparaît spontanément.

Le suivi thermique est une méthode simple et économique qui permet d'identifier les transitions de phases au cours de cycles de température. Elle peut être donc associée à d'autres types de méthodes telles que le suivi acoustique et électrique pour observer l'évolution de la structure des pierres calcaires au cours des processus de cristallisation/dissolution des sels présents à l'intérieur de leur réseau poreux.

Chapitre 5

Résultats expérimentaux : suivis des processus de cristallisation et de dissolution par des méthodes couplées, thermiques, acoustiques et/ou électriques

5.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux des études des processus de cristallisation et de dissolution qui ont été suivis à l'aide de mesures de température, associées à des mesures acoustiques et électriques. Pour ce faire, les pierres saturées avec une solution de sulfate de sodium ont été soumises à des cycles de refroidissement/chauffage au cours desquels des transitions de phases (exo- ou endo-thermiques) ont été observées. Comme présenté dans le chapitre précédent, le suivi thermique a permis l'identification de signatures thermiques associées à ces changements de phases. Les méthodes acoustiques (émission/réception) et électriques ont permis de suivre l'évolution des propriétés physiques (propriétés élastiques et conductivité électriques) du système "pierre saturée de solution de sulfate de sodium". Ces méthodes couplées ont été mises en oeuvre dans le but de mieux comprendre l'endommagement du réseau poreux des matériaux étudiés.

5.2 Experimental approach to detect damage in St Maximin limestone induced by sodium sulfate crystallization through monitoring of simultaneous acquisition of electrical and elastic responses (in preparation)

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec le Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO) ; il a été réalisé au sein de l'équipe des ressources pétrolières et géothermiques (ARRC, Perth, Australie). Des cycles de température ont été réalisés sur des pierres calcaires de Saint-Maximin (SMAX) préalablement saturées par une solution de sulfate de sodium. Les cycles de température sont basés et modifiés des travaux précédents sur les pierres SMAX et SAV (chapitre 4) et sont présentés dans la partie protocole 4 (*cf.* chapitre 3 ; protocoles expérimentaux). L'étude des processus de cristallisation/dissolution s'effectue d'une part à l'aide du suivi de température, et d'autre part grâce aux mesures acoustiques et électriques réalisées simultanément au cours de l'expérience.

Experimental approach to detect damage in St Maximin limestone induced by sodium sulfate crystallization through monitoring of electrical and elastic responses*

M. F. C. Denecker⁽¹⁾, L. Esteban⁽²⁾, R. L. Hebert⁽¹⁾, J. Wassermann⁽¹⁾, B. Menendez⁽¹⁾, A. Bourgès⁽³⁾

⁽¹⁾ *Université de Cergy-Pontoise, Géosciences et Environnement Cergy, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France*

⁽²⁾ *CSIRO Earth Sciences and Resource Engineering, 26 Dick Perry Av., Kensington, WA 6151, Australia*

⁽³⁾ *Laboratoire de Recherche des Monuments historiques (LRMH), 29 rue de Paris, 77420 Champs sur Marne, France*

Corresponding author:

e-mail : melanie.denecker@u-cergy.fr

telephone : +33(0)1 34 25 73 64

fax number : +33(0)1 34 25 73 50

*In preparation

1 Introduction

Salt crystallization is considered to be the most important weathering processes of rocks and building materials (Goudies and Viles 1997; Cardell *et al.* 2003; Shahidzadeh-Bonn *et al.* 2010). Four class of salts in common weathered contaminate surface and sub-surface rocks: sulfates, chlorides, nitrates and carbonates (Kabrede, 2003). It is well known that sodium sulfates is the most damaging salts in historical and modern porous building materials (Rodriguez-Navarro and Doehne 1999; Tsui *et al.* 2003; Rijniers *et al.* 2005) as well as in terrestrial and martian rock (Goudie and Viles 1997; Malin 1974).

One of the reasons that deterioration from sodium sulfate is the strongest compared to other salts is the complexity of the sodium sulfate system with water molecules $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Indeed, sodium sulfates can occur under four different solid phases as a function of temperature (T) and relative humidity (RH) environmental conditions. As shown in the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ phase diagram (Figure 1), two anhydrous polymorphs (thenardite and phase III) and two hydrates (mirabilite and heptahydrate) exist. Thenardite (thn, Na_2SO_4) and phase III are respectively stable and metastable above 32.4 °C. Mirabilite (SS10, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-10H}_2\text{O}$) is a decahydrate that is stable below 32.4 °C, and the heptahydrate (SS7, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-7H}_2\text{O}$) is metastable below 23.5 °C (Washburn and Clem, 1938).

The main cause of rock damage is the salt crystallization pressure applied against the pore walls, which increases with the degree of supersaturation of salt in the solution, and the volume variation of the salt crystals during wetting/drying cycles (Correns 1949; Rodriguez-Navarro and Doehne 1999; Rodriguez-Navarro *et al.* 2000; Scherer 2004; Steiger 2005a, 2005b). Most of the damages seem to be linked to the formation of hydrated phases that occurs at a high supersaturation (Rodriguez-Navarro *et al.* 2000; Flatt 2002; Tsui *et al.* 2003; Scherer 2004; Steiger and Asmussen 2008). During a cooling cycle of a supersaturated sodium sulfate solution, the first solid salt phase to crystallize is the metastable salt heptahydrate and rarely mirabilite (Hartley *et al.* 1908; Espinosa-Marzal and Scherer 2008; Hamilton and Hall 2008; Derluyn *et al.* 2011; Denecker *et al.*, 2014). The same salt phases are observed in porous materials saturated with sodium sulfate solution (Rijniers *et al.* 2005; Hamilton *et al.* 2008; Espinosa-Marzal and Scherer 2008; Saidov 2012). Despite a rich literature on the crystallization of sodium sulfate hydrates, the role of the heptahydrate in rock damage remains partially misunderstood and more particularly its relationship with mirabilite.

In order to estimate the sodium sulfate crystallization effect on natural rock and its type of solid phases, a highly porous and permeable carbonates rock from Saint-Maximin (France) was selected and submitted upon cooling/heating cycles. As the crystallization of sodium sulfate hydrates is an exothermic reaction (Anderson 1984; Bing *et al.* 2007; Espinosa and Scherer 2008), it was monitored through temperature measurement upon the thermal cycles on a saturated porous material by sodium sulfate solution to control the type of salt crystallisation phases (Denecker *et al.*, 2014). Both electrical resistivity and elastic waves measurements were monitored during such cycles to qualify and quantify the relationship between the salt phase type and the induced damages on the rock. These two non-destructive petrophysical methods are commonly used in rock characterization (Archie 1942; Christaras 2003; Kahraman and Alber 2006; Shevnin *et al.* 2007; Martinez-Martinez *et al.* 2011; Barbera *et al.* 2012). Electrical resistivity and ultrasonic waves velocities depend on petrophysical parameters of the rock such as grain size, porosity, pore connectivity, pore-fluid saturation, pressure and temperature

(Winkler 1997; Kahraman and Alber 2006; Shevlin *et al.* 2007). Some published works started to use DC electrical resistivity to detect cracks and salt precipitation in some concrete structures (Chouteau and Beaulieu 2002; Latatste *et al.* 2003). But effort remains to really quantify such mechanisms. Electrical Impedance spectroscopy (EIS) seems to be the perfect candidate to be able to qualify and quantify such mechanisms. Recent works demonstrated the sensitivity of EIS to characterize the change in pore fluids (Lesmes and Frye 2001) or type of salts (Breede and Weller 2006) by instance. The elastic properties are notorious to evaluate the changes in rock stiffness and grain contacts/cracks and/or discontinuities (Gueguen and Palciauskas 1992) and to quantify the degree of weathering in rocks (Martinez-Martinez *et al.*, 2011; Benavente *et al.*, 2006, 2007; Barbera *et al.* 2012).

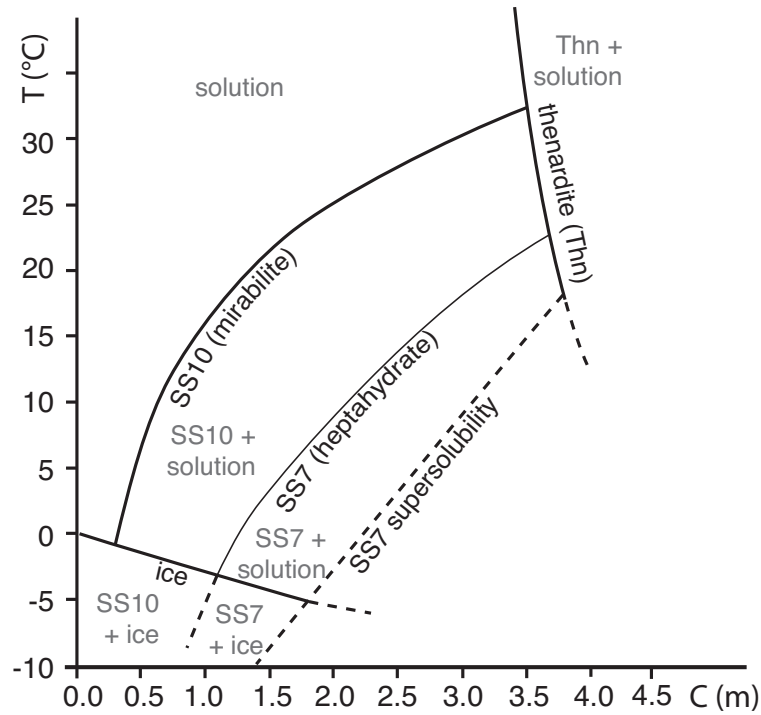


Figure 1: $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ phase diagram (after Hartley *et al.* 1908) at room pressure showing stable (solid lines) and metastable (dashed lines) phase boundaries.

In this work, we investigate the crystallization of sodium sulfate during cooling/heating cycles a limestone sample saturated with a salt solution using a new petrophysical approach. It consists to combine electrical impedance spectroscopy, temperature monitoring, and ultrasonic waves acquisitions in order to monitor the damages induced by sodium sulfate during their crystallization in porous materials. This study will demonstrate that electro-acoustic monitoring can accurately detect and quantify evolution of damages induced by mirabilite precipitation, which can be determined according to its thermal signature (Denecker *et al.*, 2014). However, the other salt formation was not prone to induce reasonable damages.

2 Materials and methods

2.1 Materials

A highly porous and permeable Saint-Maximin fresh limestone block was selected for the experiments as it is strongly used in monument and for cultural heritage. Two plugs of 38 mm in diameter and ± 70 mm length were extracted from this limestone block: LL-A-4 along the bedding plane and LL-A-6 normal to the bedding plane.

This limestone comes from the Rocamat quarry at Saint-Maximin-sur-Oise (France) with Lutetian age. It is composed of 90 % of fine calcite ($\sim 100 \mu\text{m}$), ~ 10 % of quartz and a little amount of various types of clay minerals (Dessandier 2000). From a petrographic point of view, St-Maximin limestone is constituted of biocalcarene of miliolites within a micritic calcite cement, partly composed of quartz.

Previous studies of Lutetian limestone from St-Maximin (Angeli 2007) recorded a porosity around 35-37 % with two types of porosity characterized by mercury injection method: (i) detrital intergrain of about $20 \mu\text{m}$ and (ii) intra grain and within micritic cement around $0.2 \mu\text{m}$. The latter pore population corresponding most probably to the intra-porosity of the micritic cement. The very high helium gas permeability is ranging between 1.5 and 2.5 D. The bulk density is typically $1.7 \pm 0.03 \text{ g.cm}^{-3}$ and the grain density of $2.7 \pm 0.1 \text{ g.cm}^{-3}$, close to the expected calcite density. Various other physical properties were recorded from this limestone as well as the two extracted plugs for this study and they are summarised in Table 1.

Table 1: Summary of physical properties from fresh Lutetian Saint-Maximin limestone from literature (Dessandier 2000; Angeli 2007) and from the two tested plugs in this study (LL-A-4 and LL-A-6) acquired under room conditions.

Physical property of Fresh Lutetian limestone	Mean value from literature	LL-A-4	LL-A-6
Porosity helium (%)	36.10	36.6	36.4
Porosity mercury (%)	35.39	-	-
Permeability helium (mD)	-	2628	1501
Bulk density (g/cm^{-3})	1.7	1.68	1.69
Grain density (g/cm^{-3})	2.7	2.64	2.65
Pore radius (μm)	20	-	-
	0.2	-	-
Specific Surface Area (m^2/g)	1.48	-	-
P-wave velocity (m/s)	2897	2926	2912
S-wave velocity (m/s)	-	2070	1998
Tensile strength (MPa)	1.5	-	-
Grain size (μm)	100	-	-

2.2 Methodology and principles

2.2.1 Petrophysical methods

Three main experimental techniques were monitored during salt crystallisation under temperature and relative humidity (at 1 atmospheric pressure) environmental control:

Temperature monitoring

The temperature monitoring was used to track phase transitions of sodium sulfate salts during cooling/heating cycles of a limestone sample soaked by a sodium sulfate solution with a concentration of 3.017 molal. Denecker *et al.* (2014) have well demonstrated the use of temperature monitoring to detect the different and distinguishable thermal signature of heptahydrate and mirabilite from a bulk solution of sodium sulfate. In the present study, this method allows to recognize which phase crystallize within the limestone porous network under cooling/heating conditions. The temperature of the samples was measured via a temperature probe with a precision of 0.1 °C, where it was fixed on the sample surface. The temperature was recorded every 60 seconds, according to Electrical impedance spectroscopy measurements.

Electrical impedance spectroscopy (EIS) and time scan

Frequency dependency of the electrical impedance response of the two plugs was recorded during the experiment under 2 electrodes contact configuration as well as electrical impedance over the time at one particular frequency. EIS with four electrodes contact configuration was also recorded at the end of the experiments as a quality control of the two electrodes.

In two electrodes configuration (capacitor principle), two flat silver electrodes are put in contact on both opposite parallel faces of the plug (Figure 2). Both electrodes inject a voltage and measure the current. A wet paper filter saturated with the same solution of the saturated plug was used to optimise the coupling between the sample surface and the electrodes. In four electrodes configuration, two additional silver radial rings between the two previous electrodes surround the plug to measure the current while the other two electrodes inject a voltage (Garouch and Sharma 1992). Both electrode 2- and 4-contacts systems have advantages and disadvantages: the 2-electrodes system tends to over-estimate the impedance because of potential high contact resistance at the sample-electrode interface and because of the electrode polarization (ionic charge accumulation from the pore fluid at the electrodes; Johnson and Cole 1951) occurring particularly toward very low frequency. With a proper sample-electrode coupling and working at relatively high frequency should limit these artifacts on the impedance measurement. With 4-electrodes system in highly conductive saturated rocks, the electrodes are free from polarization effects. However bad rings contact can generate high resistance leading to potential over-estimation of electrical impedance.

The electrodes were used in a potentiostat condition where a voltage of 100 mV is injected and the current measured. An Autolab electrochemical spectroscopy apparatus from Echochemie ltd. was used as an AC-impedance bridge (Bona *et al.*, 2008) to perform: (i) electrical impedance spectroscopy at low frequency range (< 1 MHz) and (ii) impedance scan at a specific frequency (time scan) over the duration of the experimental salt crystallisations inside the plugs every 60 seconds. The electrical

impedance and phase spectrum (real and imaginary part of the impedance; Kahraman *et al.* 2005) were recorded along 21 logarithmically distributed points between 10 Hz and 100 kHz before, during and after salt crystallisation. The impedance corresponds to:

$$|Z| = \sqrt{(Z'^2) + (Z''^2)} \quad (1)$$

where

- Z for impedance (ohm.m),
- Z' and Z'' are the real and imaginary components respectively of the impedance spectrum.

The real component (*i.e.* in-phase, energy loss) corresponds to the ohmic conduction. The imaginary component (out of phase, energy storage) represents the polarization.

The phase angle (in degree) of the impedance is described as:

$$\varphi = \arctan((Z''/Z').\frac{180}{\pi}) \quad (2)$$

The resistivity of the sample is defined as:

$$R = Z.\frac{A}{L} \quad (3)$$

With A/L as the geometric constant of the plug with length L and section area A of the plug.

The impedance being dependent of the temperature and brine resistivity, it was therefore crucial to record to temperature within the sample with a sensitive thermocouple during the whole protocole.

The thermal correction of the equivalent resistivity at 25 °C (R_{25} ; °C) is a linear variation for relatively low temperature range (< 100 °C) and can be simplified for rocks as:

$$R_{25} = R_T.\frac{T + 21.5}{25 + 21.5}. \quad (4)$$

Where R_T is the measured resistivity (ohm.m) at the temperature T (°C).

Using Archie's law (1942), for clean porous rocks fully saturated with a fluid, several parameters can be extracted:

$$F = \frac{R_0}{R_w} = \phi^{-m}. \quad (5)$$

with

- F the formation factor that normalize the resistivity of the sample from the resistivity contribution of the saturating brine;
- R_0 and R_w are the resistivity of fluid saturated sample and the resistivity of the fluid respectively;
- ϕ is the fractional porosity of the sample;
- m is a cementation Archie exponent (unitless: >1).

Usually m increases when the pore connectivity becomes more complex for the electrical current to easily flow. The concept of tortuosity (τ , unitless) can underline this aspect and can be defined as:

$$\tau = F \cdot \phi \quad (6)$$

The Archie formation factor (F) requires to know the brine resistivity, directly related to the brine salinity. The relation between the sodium sulfate salinity and the electrical conductivity (inverse of resistivity) was measured with a portable Orion conductivitymeter 4-contacts system calibrated against standard solutions and temperature corrected at 25 °C (Figure 2). Different weight % of sodium sulfate solution (from low wt% to quasi-saturation) were produced in laboratory and their electrical conductivity was recorded to extract the relationship between salinity and brine conductivity. This relationship is fundamental to know as the brine salinity will change during the salt crystallisation in the porous rock submitted to heating/cooling cycles. During the cooling/heating cycles, the solution's concentration progresses to a super-saturated condition because of some evaporation of free water. Unfortunately, if the brine salinity is well defined at the beginning of the experiment, it is impossible to control/know during the heating/cooling experiments, as the weight of the sample was not monitored because of experimental constraints. In order to know the solution's concentration upon temperature cycles, we used the phase diagram (Figure 1) and the temperature monitoring to estimate the concentration of sodium sulfate solution during the experiment, converted into brine resistivity through the previous conductivity-salinity relationship. The thermal signature recorded by the temperature monitoring enables to recognize which phase crystallize under certain temperature (Denecker *et al.*, 2014).

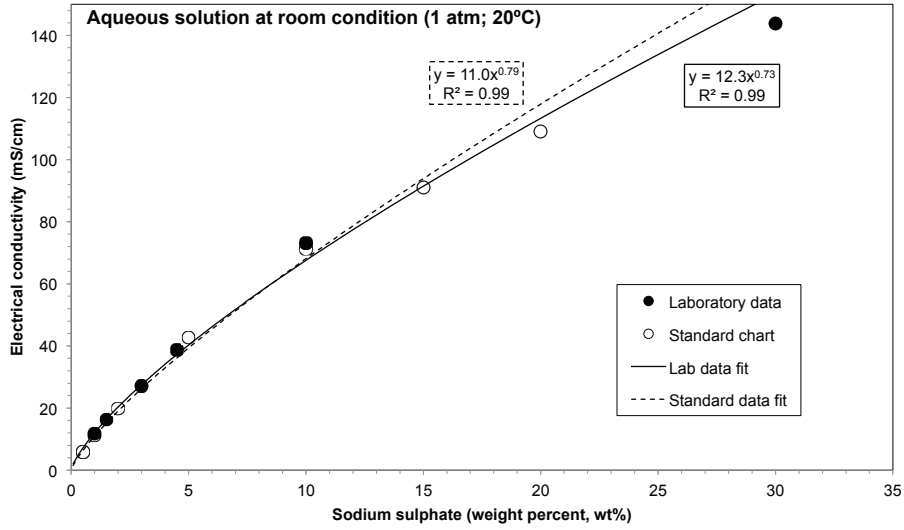


Figure 2: Relationship between sodium sulfate concentration and electrical conductivity in solution using an Orion probe conductivitymeter. The standard chart data come from CRC Handbook (1989) and Wolf (1966). Both standard data and laboratory data show similar relationship.

Ultrasonic P- and S- wave velocities

Elastic properties from ultrasonic velocity measurements in rocks were recorded following the pulse transmission technique (Birch 1960) using two transducers, integrating two piezoelectric crystals each: one crystal able to generate/receive P-waves and the second one able to generate/receive S-waves. This transducers were applied against the radial surface of the plugs in opposite directions (Figure 4) and glued with a very thin layer of epoxy to keep them stable over the experimental course. The method consists of measuring the travel time of an elastic pulse through the plug of known path length between the two opposite transducers (i.e. sample diameter in the experimental configuration; Figure 4). The nominal excitation frequencies was set at 0.5 MHz for P-and S- waves. The ultrasonic propagation system consists of a pulser-receiver and a digital oscilloscope recording the signals and transferred to a connected computer. Arrival time were manually picked from the digitized waveforms, each trace consisting of 1000 points over a time range of 1×10^{-4} seconds. The uncertainty in the determination of the P-wave velocity is about 2 % ($\pm 0.1 \mu\text{s}$), up to 10 % ($\pm 0.2 \mu\text{s}$ when the S-wave arrival is not obscured by the precursory P-waves) for the S-wave velocity (Sarout and Gueguen 2008a). Ultrasonic velocities were acquired every ± 120 seconds for both tested plugs.

2.2.2 Experimental protocol

The following experimental protocol was produced on both plugs saturated first with fresh water and then repeated on saturated plugs with a saturated sodium sulfate solution by capillary imbibition during 30 minutes at 40 °C. Such aqueous solution was prepared from anhydrous Na_2SO_4 (Natriumsulfat Roth ≥ 99.0 %) dissolved in demineralized water at 40 °C and homogenized with a magnetic stirrer to improve the complete dissolution of salts crystals. A concentration of 30 wt % of Na_2SO_4 was used to saturate the two porous plugs. This concentration was chosen close to the supersaturation with respect to mirabilite in solution in order to facilitate the hydrates crystallization upon cooling (Hamilton *et al.* 2008; Espinosa-Marzal and Scherer 2008).

The limestone sample was placed in a dessicator in order to have a controlled system (Figure 4b). A constant relative humidity (RH) of 75 % was hold with a sodium chloride solution placed at the bottom of the dessicator (Greenspan, 1977). The cooling/heating cycle (Figure 4b) used in this work is based and modified from previous studies that were proven to be efficient to crystallize hydrated salts, in particular the heptahydrate (Hamilton *et al.*, 2008; Espinosa-Marzal and Scherer 2008; Denecker *et al.*, 2014). It consists to start at +40 °C with a quick cooling phase down to +5 °C where the temperature is kept constant during 3 hours before heating again to +40 °C. The cooling/heating rates are not properly controlled as the dessicator is displaced from a thermally controlled water bath to an ice tray and *vice-versa*. A temperature probe, with a sensitivity of ± 0.1 °C, was attached against the sample. It enables to control temperature during the whole cycle experiments and to track the phase transition of sodium sulfate occurring upon these cycles.

The experimental protocol was devised into 5 sequential stages applied on both plugs (LL-A-4 and LL-A-6) on fresh water saturated plugs first and repeated on the saturated plugs with sodium sulfate solution at 30 wt%:

1. Electrical impedance spectroscopy (2 electrodes system) and ultrasonic elastic waves acquisition

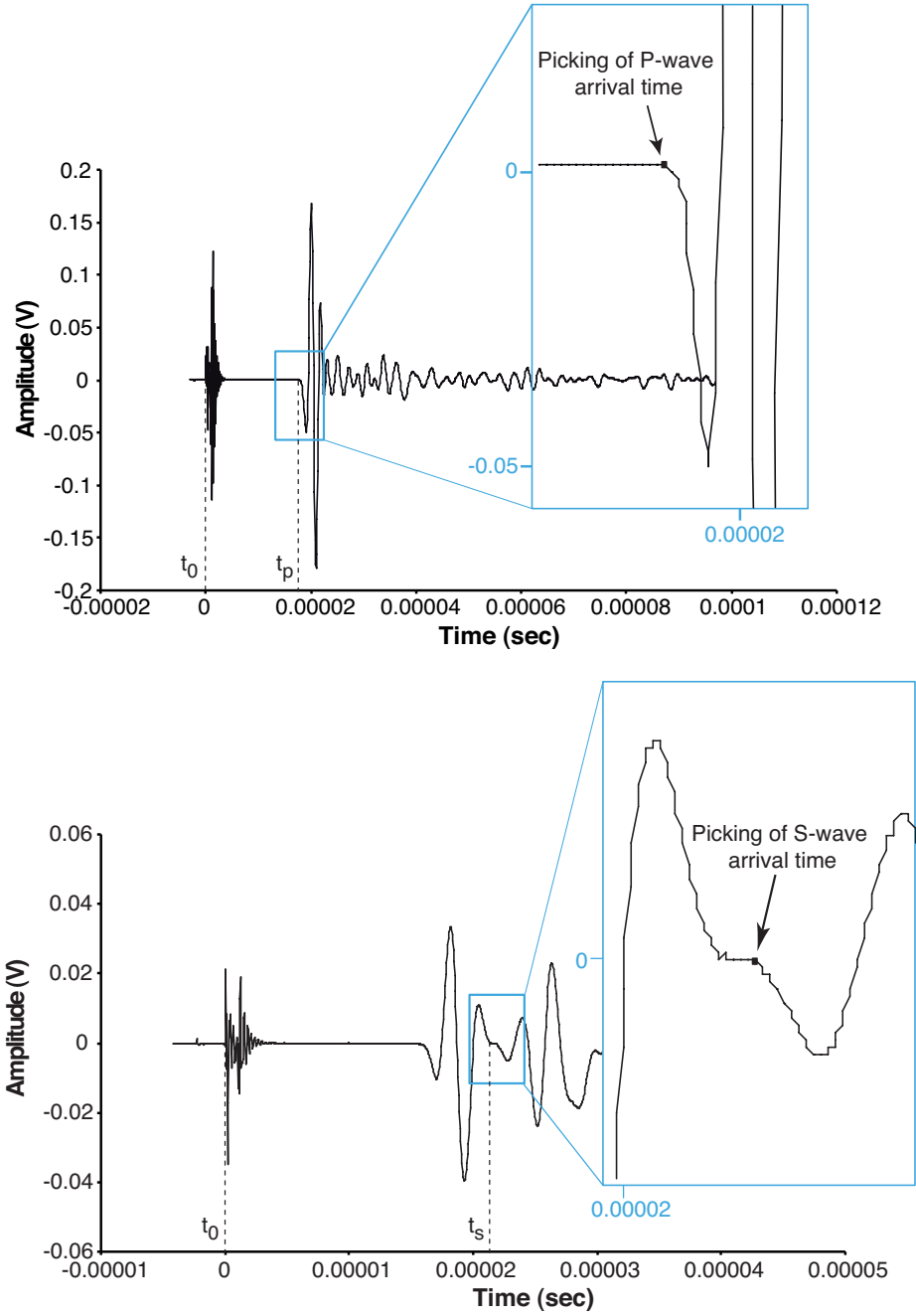


Figure 3: An example of the ultrasonic P and S waves obtained in the time; the arrival time for the two waves were manually picked from the digitized waveforms. Velocities were estimated from the elapsed time between the pulse at t_0 and the arrival time of P or S wave (t_p , t_s) and the distance between the two transducers.

on saturated fresh limestone by fresh water or sodium sulphate solution under room conditions;

2. During cooling/heating cycles, electrical resistivity time scan at a specific frequency every 10

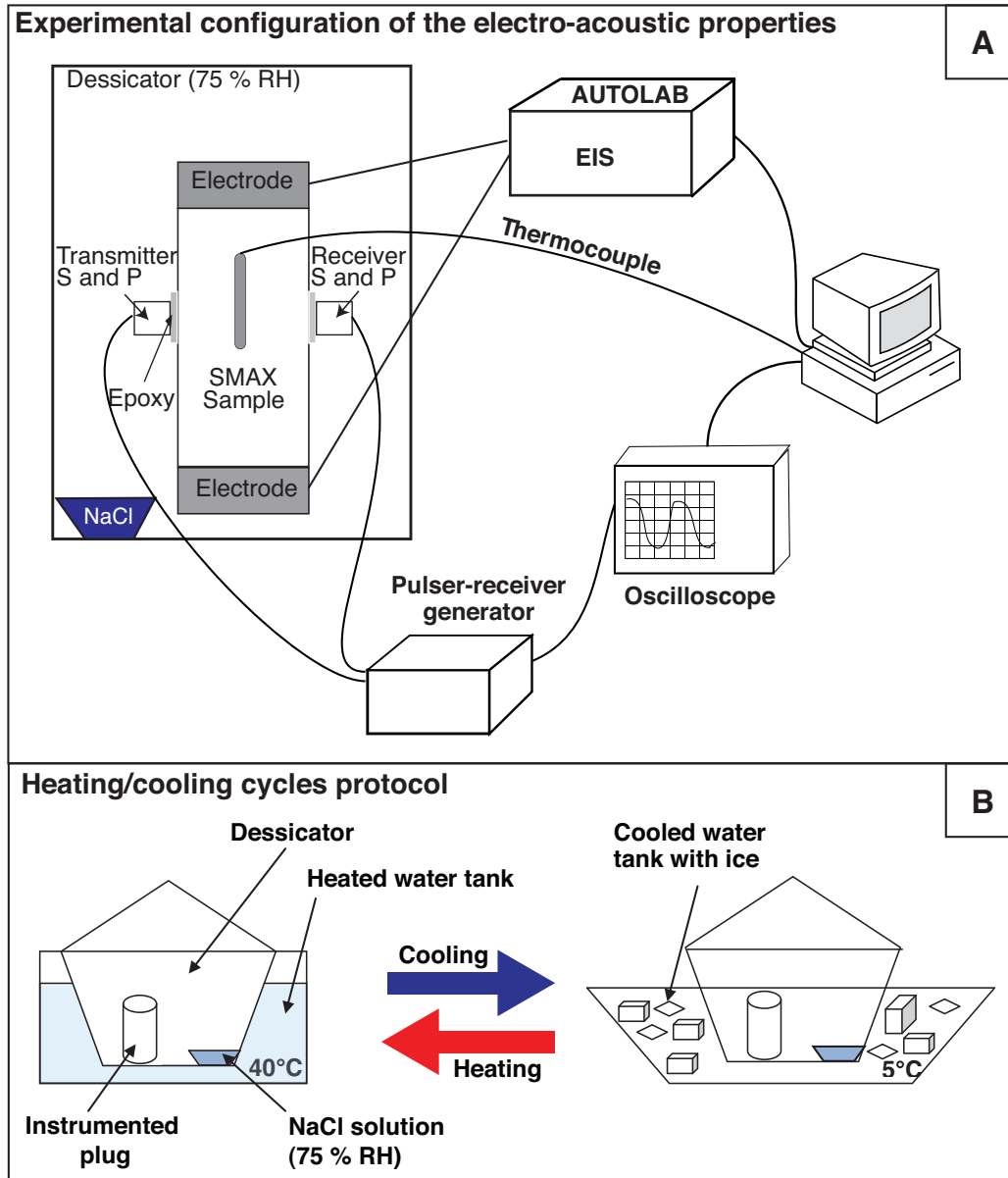


Figure 4: Experimental configuration to monitor electrical impedance and elastic wave velocity responses of saturated plug with fresh or sodium sulphate solution during heating/cooling cycles. The dessicator is under 75% relative humidity with the help of super-saturated solution of NaCl stored at the bottom (Greenspan 1977). The sample temperature is monitored with a thermocouple. The electrical impedance is monitored with the EIS Autolab via 2 electrodes connected at the flat surfaces of the plug. The ultrasonic wave velocities are recorded on the PC via an oscilloscope (5000 points resolution) receiving the elastic responses from P- and S-waves piezoelectric transducers attached to the radial surface of the plug triggered and amplified with a pulser-receiver generator. The dessicator is heated up to +40 °C with a thermally controlled water bath and cooled down to +5 °C with ice tray before to resubmit the sample to heat up to +40 °C.

seconds and ultrasonic elastic wave velocities acquisitions every 60 seconds;

3. During cooling/heating cycles, acquisition of electrical impedance spectroscopy at specific thermal stages of the cycles: (1) +40 °C, (2) +5 °C, (3) transition from +5 °C to +40 °C and (4) +40 °C;
4. End of cooling/heating cycles, electrical impedance spectroscopy (2 and 4 electrodes system) and ultrasonic elastic waves acquisition under room conditions;
5. Electrical impedance spectroscopy (2 and 4 electrodes system) on the salt cleaned samples (no more salts in the pore network) re-saturated with fresh water and then with 30 wt% sodium sulfate solution.

3 Results and discussion

3.1 Electrical impedance spectroscopy (EIS)

Before to chose the proper frequency to probe the impedance monitoring with time, it is fundamental to evaluate the frequency where impedance and phase are the most stable and less affected by potential polarization and electrode resonance. The EIS was recorded on fresh limestone saturated with fresh water and then with sodium sulfate solution at 30 wt% before and after salt damage experiments (salt cleaned; Figure 5). Note that EIS measurement is not available on LL-A-4 with fresh water before salt damage.

The phase angle is usually low ($< 2^\circ$) over the broad range of frequency [10 Hz to 10 kHz] in all experiments. The wet paper coupling was able to properly limit the polarization effect at the sample-electrode interface. However, in the details, the phase only stabilizes at constant value below 2 kHz. The resistivity is also stable until 100 Hz. Below this value, the electrode resonance starts to affect the impedance with apparent increase of the resistivity below 100 Hz. It is therefore optimum to work on resistivity with such system and rock behaviour between 100 Hz and 2 kHz. To this end, the frequency of 1 kHz was chosen to monitor the electrical impedance during the heating/cooling cycles.

The comparison of the resistivity spectrum between fresh plugs and post-salt damaged plugs shows lower resistivity in LL-A-6. The salt damage generating discontinuities at the grain contacts favor the fluid continuity through the sample length and so improve the electrical conductivity or degrade the resistivity. At 1 kHz, LL-A-6 records a decrease of resistivity of $> 300\%$ under fresh water condition and about 20% under brine solution. Such change are barely recordable in LL-A-4 with resistivity changes $< 5\%$ under brine saturated condition.

To remove the brine salinity influence on the resistivity, the formation factor is more propitious to evaluate the intensity of damage from the resistivity reading of the two plugs (Figure 6). With the exception of the LL-A-4 plug saturated with water, all the experiments read similar range of formation factor between fresh water and brine saturated conditions. As previously noted, the LL-A-6 experienced more damages with a strong decrease of the formation factor compared to LL-A-4. The Archie m exponent derived from the formation factor and helium gas porosity records similar values for both plugs before damage of about 2.5. These m values are classical in limestone. After salt damage,

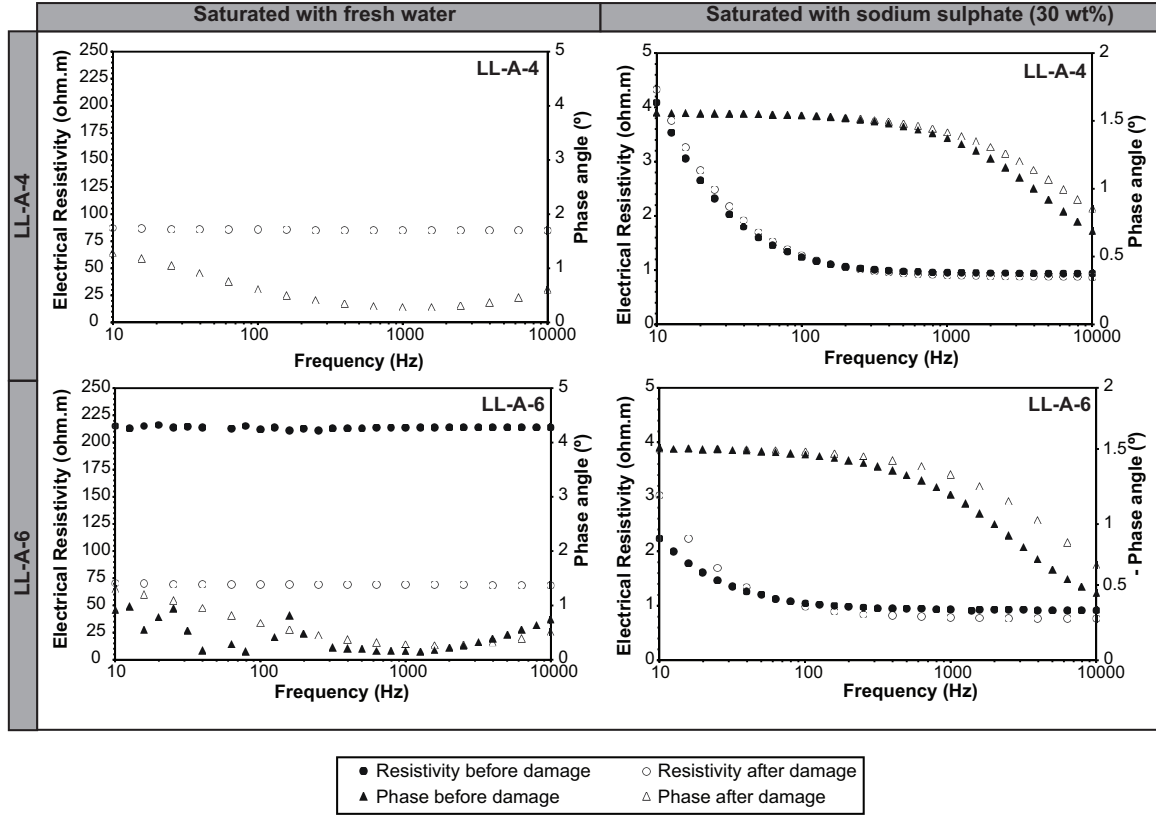


Figure 5: Electrical impedance spectrum from 10 Hz to 100 kHz in LL-A-4 and LL-A-6 samples before (black symbols) and after salt-damage experiments (white symbols) under fresh water saturated condition and sodium sulfate saturated condition at 30 wt%. The circle symbols represent the electrical resistivity corrected from temperature effects and sample geometry. The triangle symbols represent the phase angle of the impedance. Note the polarization effect on the phase > 2 kHz and the electrode resonance on the resistivity < 100 Hz.

m remains the same in LL-A-4 (brine saturated) and decreases to 2.1 in LL-A-6 (brine saturated). This change in m confirm the grain contact discontinuities at the grain contacts without affecting the surface of the grains after salt damage. Under fresh water saturated condition, m seems to read very low value around 1.2, close to perfect packed spherical grains with point contact at the grain contact interfaces.

The two electrodes readings are confirmed with the measurement from 4 electrodes on the post-damaged samples (Figure 7). The brine saturated plugs measurements record less variations between 2 and 4 electrodes measurements than the fresh water saturated plugs. It is therefore confirmed that 2 electrodes contacts configuration should work properly during the heating/cooling experiments on brine saturated samples to record the electrical impedance at 1 kHz.

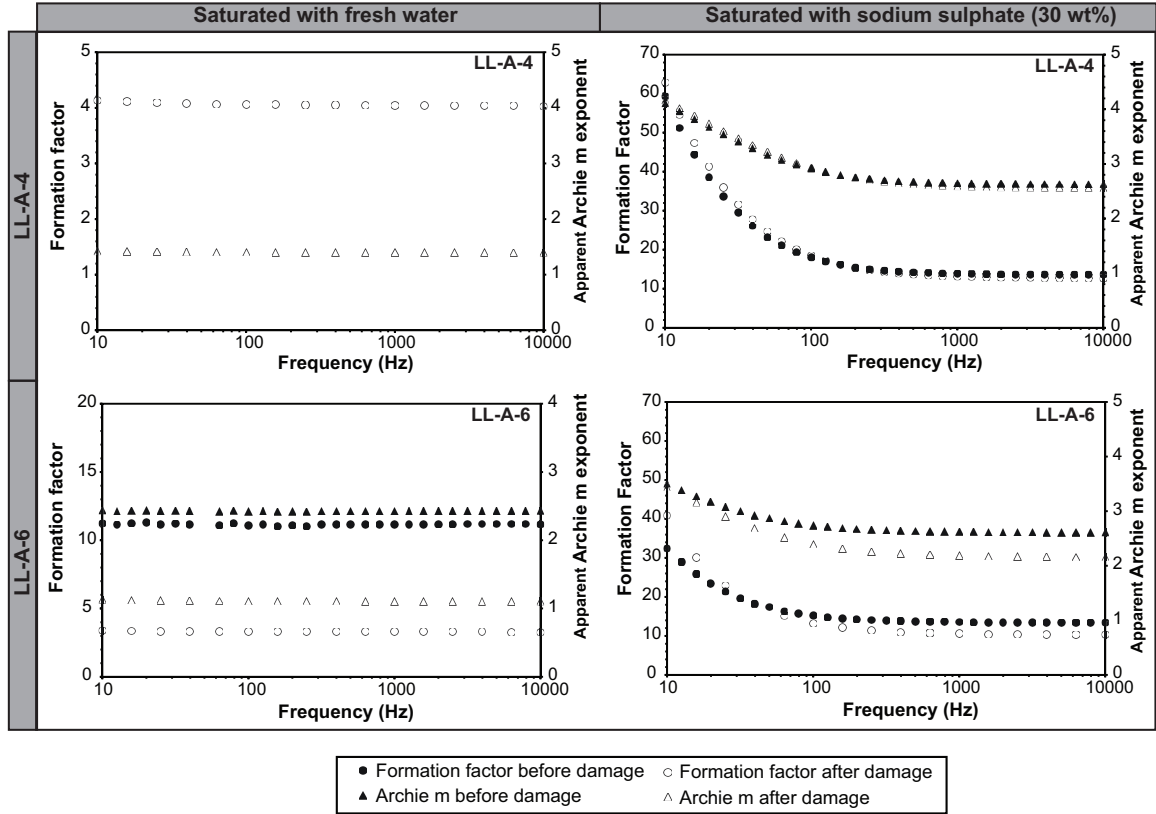


Figure 6: Evolution of the Archie formation factor and the Archie m exponent with frequency from 10 Hz to 100 kHz in LL-A-4 and LL-A-6 samples before (black symbols) and after salt-damage experiments (white symbols) under fresh water saturated condition and sodium sulfate saturated condition at 30 wt%. The circle symbols represent the Formation factor (*i.e.* resistivity normalised to fluid resistivity). The triangle symbols represent the Archie m exponent. Note the change in F and m before and after salt damage experiments.

3.2 Monitoring of electrical impedance, temperature and elastic waves evolutions during cooling/heating cycles experiments

A frequency of 1 kHz was used during the impedance monitoring since the EIS measurements (Figure 5 and validated by 4 electrodes in Figure 7) demonstrated the stability of the electrodes and samples under such frequency under brine saturated conditions.

The experiments consist to realize cooling/heating cycles on both similar porous plugs previously saturated with a sodium sulfate solution at 30 wt%. Several methods such as temperature monitoring, elastic and electrical impedance measurements were used and converted into Archie formation factor F (electrical resistivity corrected from temperature effect and sample geometry; and normalised to the brine electrical resistivity during salt crystallisation), P- and S-wave velocities (V_S and V_P). The purpose of heating is to maintain the salt in solution while the cooling stage is meant to crystallize the hydrates of sodium sulphate salts. These three parameters (F, V_S and V_P) were calibrated on

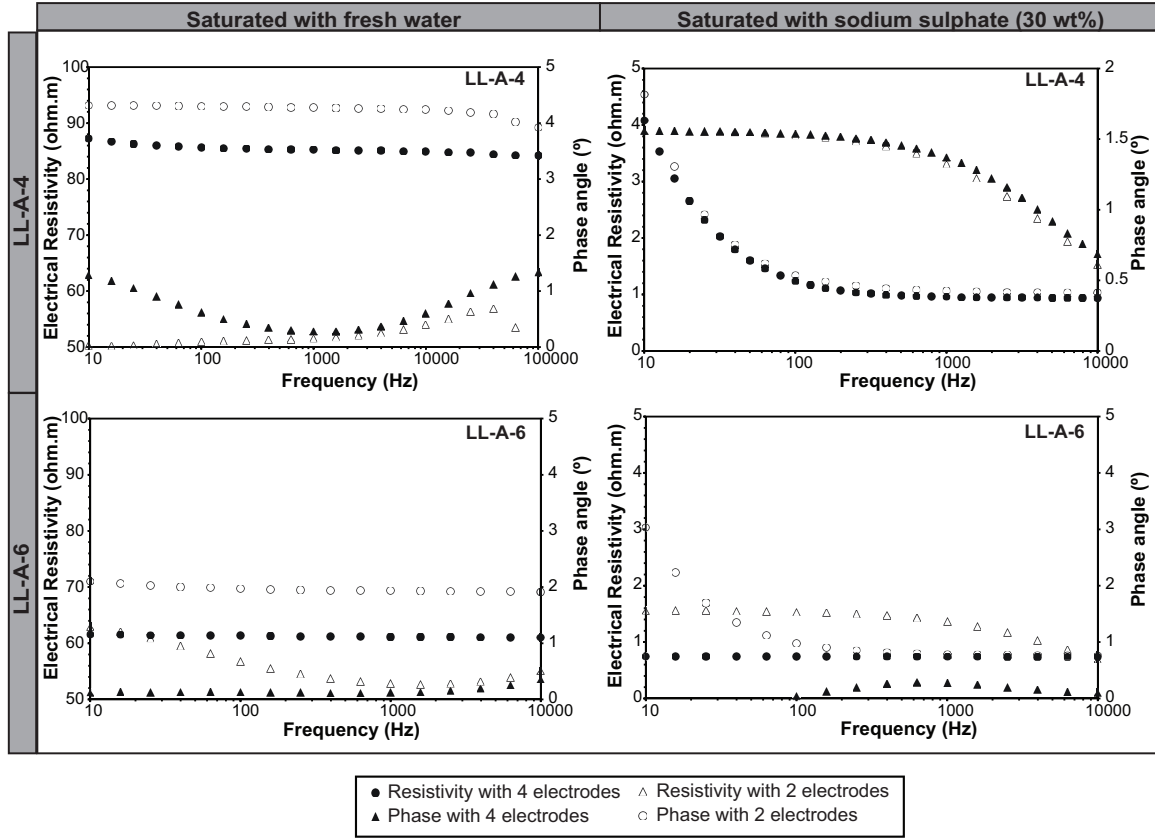


Figure 7: Quality control of the 2 electrodes measurements (white symbols) against the 4 electrodes measurements (black symbols) on LL-A-4 and LL-A-6 plugs under fresh water and brine saturated conditions. The circles represent the electrical resistivity corrected from temperature and sample geometry and the triangles are the phase angle of the impedance. Note the better similar resistivities between 2 and 4 electrodes under brine saturated condition than fresh water saturated condition.

the two tested plugs under dry condition and water saturation during the same heating/cooling cycles and relative humidity to characterize the thermal effects on the sample grains themselves and avoid misinterpretations of the salts effects on the brine saturated samples monitoring.

The Figure 8 presents the monitoring of the plugs LL-A-4 and LL-A-6 during 2 and 3 heating/cooling cycles respectively. LL-A-4 was saturated with brine and placed at +40 °C during 15 hours before to start the first cooling cycle. Therefore this sample had probably lost a large amount of water at the beginning of the experiment allowing a higher concentration in solution. Under these conditions and according to the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ phase diagram (Figure 1) the only possible solid phase to crystallize is thenardite at 40 °C. Moreover, the limitation of free water amount in the pore network did not enable the proper crystallization of sodium sulfate hydrate. The LL-A-6 experienced its first cooling cycle only 1.5 hours after brine saturation at 40 °C allowing the crystallization of hydrate. Such difference between both plugs has strong consequences on the phase of the salt that is going to precipitate during the first cooling cycle.

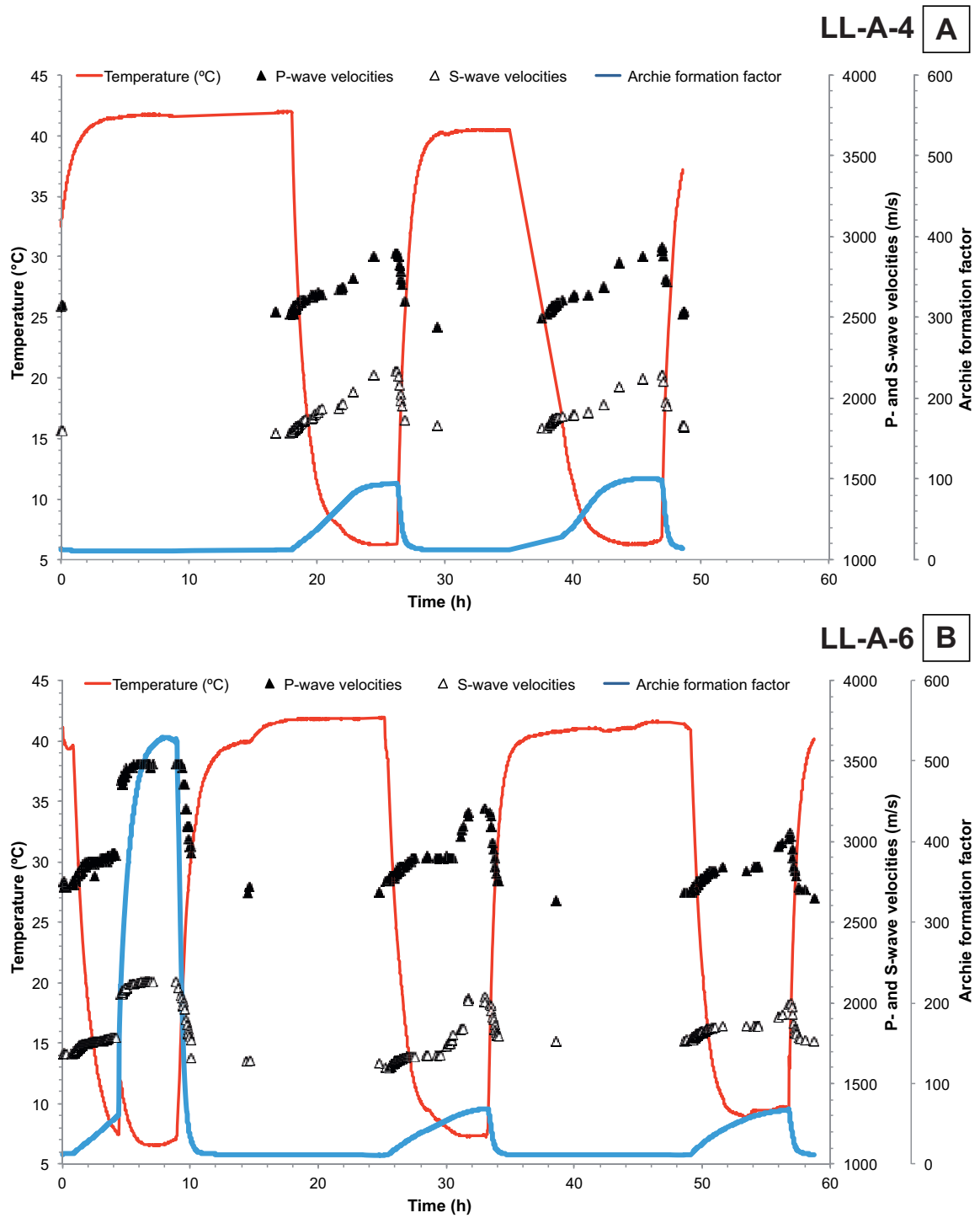


Figure 8: Monitoring with time of temperature, electrical resistivity (converted into Archie formation factor) and P- and S-wave velocities on LL-A-4 (a) and LL-A-6 (b) during the heating/cooling cycles under relative humidity of 75% and saturated samples with sodium sulfate solution at 30 wt%.

3.2.1 Temperature monitoring during salt crystallization

The temperature monitoring enables to identify and characterize the crystallization/dissolution processes occurring in the plugs upon cooling/heating cycles (Denecker *et al.* 2014). The LL-A-6 records an abrupt peak during the first cooling stage at 5 °C that is directly related to the crystallisation of mirabilite. The morphology of the temperature peak associated to this reaction is consistent with the description made by Espinosa-Marzal and Scherer (2008) and Denecker *et al.* (2014) for the mirabilite crystallization. The endothermic reaction observed at +40 °C could correspond to its dissolution. Such peak does not appear in LL-A-4 that experienced only formation of thenardite salts following the $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ phase diagram rules (Figure 1).

3.2.2 Variations of petrophysical properties

The lack of an exothermic reaction for LL-A-4 sample presents no significant variation of petrophysical properties (Figure 8a) contrary to LL-A-6 sample (Figure 8b). Indeed, the crystallization of mirabilite has consequences on the simultaneously monitored petrophysical properties. The formation factor F , V_P and V_S are jumping toward very high values of about an order of magnitude for F and a shift of 1000 m/s and 500 m/s for V_P and V_S respectively suggesting a pore filling by the mirabilite. During the following heating stage, all the petrophysical values are lower compared to the initial state. This apparent decrease in F , V_P and V_S between the beginning of experiment and the end of cycle 1 marks the damage of the pore network induced by the mirabilite. However, the variations of the petrophysical parameters for the LL-A-4 sample do not seem to be linked to a potential crystallization of sodium sulfate hydrate.

During the cycles 2 and 3, no reaction takes place in both LL-A-4 and LL-A-6 plugs suggesting that the system has evolved to an anhydrous system because of the evaporation of free water during the cooling/heating cycles. The Archie formation factor and velocities data present an anti correlation with the temperature variations. Indeed, the higher values of these petrophysical parameters are linked to the lower temperature data. These variations occur only upon the cooling period showing the thermal contraction effect of the limestone. Besides, these variations are also observed on the same samples in dry condition and/or impregnated with water. The variation of V_P and V_S velocities observed for LL-A-4 sample are repetitive and after each cooling cycle, the petrophysical parameters seem to remain constant. However for the LL-A-6 sample, the general behavior of the elastic responses (V_P and V_S) tends to decrease in intensity with time.

3.2.3 Monitoring of damage

The good reproducibility from a cycle to another observed on the LL-A-4 sample (Figure 8a) suggests that no damage took place. Indeed, LL-A-4 remained almost intact at the end of the experiment, except slight efflorescences on the sample surface. At the opposite, the variations of the petrophysical parameters for LL-A-6 sample linked to the crystallization of mirabilite and thermal contraction effect seems to generate damage. This sample became brittle, hard to handle at the end of cooling/heating cycles with many efflorescences on the surface of limestone. These results are in good agreement with studies of Shahidzadeh and Desarnaud (2012) and Desarnaud *et al.* (2013) where (re)crystallization/dissolution

cycles were performed on sandstones upon drying. Their works suggest that the sodium sulfate solution can reach higher concentration upon drying that allows the direct formation of anhydrous salt (thenardite). This sequence of crystallization does not cause significant damage in sandstones unlike mirabilite.

Moreover, an anti correlation between the temperature monitoring and that of electrical impedance and elastic waves during cooling/heating cycles was observed. It can be associated to the thermal contraction/dilatation of rock-forming minerals and more particularly to the anisotropic expansion of calcite (Lion *et al.* 2005; Yavuz *et al.* 2010) which is the major component of Saint Maximin limestone. The repetition of temperature cycles could lead to a thermal fatigue corresponding to a differential thermal dilatation between rock-forming minerals (Gomez-Heras *et al.* 2006) which induces damage.

4 Conclusion

In this study, two experimental approaches were used in order to observe the influence of the crystallization of sodium sulfate hydrates on the petrophysical properties of Saint Maximin limestone. When the sodium sulfate solution reaches a higher concentration upon drying at 40 °C, thenardite crystallizes directly from the solution and no specific damage occurs. However, when mirabilite crystallizes during cooling, some abrupt variations of petrophysical parameters are observed suggesting a pore filling by mirabilite. This work showed that the monitoring of electrical impedance and elastic response of Saint-Maximin limestone saturated with a sodium sulfate solution during cooling/heating cycles can accurately detect the pore filling by mirabilite and possible damage induced by this phase. These coupled methods enable also to show the thermal contraction/dilatation effect of rock-forming minerals which can lead to an thermal fatigue over time. Temperature monitoring allows to identify which phase crystallizes and is associated with petrophysical properties changes.

Finally, the monitoring of electrical impedance, temperature and elastic waves evolutions allows to track the changes operating inside the porous network of Saint-Maximin limestone during cooling/heating experiments. These techniques will be further used directly *in situ* to study the role of sodium sulfate in salt damaging.

5 Acknowledgements

This work has been financially supported by the Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation (CSIRO), by the Fondation des Sciences du Patrimoine (Patrima) and a PhD grant from the University of Cergy-Pontoise. Rocamat is acknowledged for kindly providing Saint-Maximin limestone samples

References

- A. B. Anderson. Mechanism for forming hydrogen chloride and sodium sulfate from sulfur trioxide, water, and sodium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 106(21):6262–6265, 1984.

- M. Angeli. *Multiscale study of stone decay by salt crystallization in porous networks*. PhD thesis, Cergy-Pontoise, 2007.
- G. E. Archie et al. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Trans. AIME*, 146(1):54–62, 1942.
- G. Barbera, G. Barone, P. Mazzoleni, and A. Scandurra. Laboratory measurement of ultrasound velocity during accelerated aging tests: Implication for the determination of limestone durability. *Construction and Building Materials*, 36:977–983, 2012.
- D. Benavente, J. Martinez-Martinez, P. Jáuregui, M. Rodriguez, and M. del Cura. Assessment of the strength of building rocks using signal processing procedures. *Construction and Building Materials*, 20(8):562–568, 2006.
- D. Benavente, N. Cueto, J. Martínez-Martínez, M. G. Del Cura, and J. Cañaveras. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environmental Geology*, 52(2):215–224, 2007.
- H. Bing, P. He, C. Yang, Y. Shi, S. Zhao, and X. Bian. Impact of sodium sulfate on soil frost heaving in an open system. *Applied clay science*, 35(3):189–193, 2007.
- N. Bona, E. Rossi, S. Capaccioli, and M. Lucchesi. Electrical measurements: Considerations on the performance of 2-and 4-contact systems. In *International Symposium of the SCA, Abu Dhabi, UAE*, 2008.
- K. Breede and A. Weller. Sip-messungen an sandsteinen mit lösungen unterschiedlicher salze. *Tagungsband der 66. Jahrestagung der Deutschen Geophysikalischen Gesellschaft eV. (DGG)*, 2006.
- F. Brich. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kbars: Part 1. *Journal of Geophysical Research*, 65:1083–1102, 1960.
- C. Cardell, F. Delalieux, K. Roumpopoulos, A. Moropoulou, F. Auger, and R. Van Grieken. Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in sw france. *Construction and building materials*, 17(3):165–179, 2003.
- M. Chouteau and S. Beaulieu. An investigation on application of the electric resistivity tomography method to concrete structures. In *Geophysics 2002. The 2nd Annual Conference on the Application of Geophysical and NDT Methodologies to Transportation Facilities and Infrastructure*, 2002.
- B. Christaras. P-wave velocity and quality of building materials. In *Proc Int Symp Industrial Minerals and Building Stones*, pages 295–300, 2003.
- C. W. Correns. Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday society*, 5:267–271, 1949.
- M. Denecker, R. Hebert, J. Wassermann, G. Dosseh, B. Menendez, and A. Bourgès. Experimental study of the crystallization of sodium sulfate hydrates through temperature monitoring. *Environmental Earth Sciences*, pages 1–11, 2014.

- H. Derluyn, T. A. Saidov, R. M. Espinosa-Marzal, L. Pel, and G. W. Scherer. Sodium sulfate heptahydrate i: The growth of single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 329(1):44–51, 2011.
- J. Desarnaud, F. Bertrand, and N. Shahidzadeh-Bonn. Impact of the kinetics of salt crystallization on stone damage during rewetting/drying and humidity cycling. *Journal of Applied Mechanics*, 80(2):020911, 2013.
- D. Dessandier. Guide méthodologique de sélection des pierres des monuments en termes de durabilité et compatibilité. *BRGM/RP-50137.FR*, page 76, 2000.
- R. M. Espinosa-Marzal and G. W. Scherer. Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environmental geology*, 56(3-4):605–621, 2008.
- R. J. Flatt. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of crystal growth*, 242(3):435–454, 2002.
- A. Garrouch and M. Sharma. Techniques for the measurement of electrical properties of cores in the frequency range 10 hz to 10 mhz. In *international symposium for the Society of Core Analysts, Oklahoma City, Oklahoma*, 1992.
- M. Gómez-Heras, B. J. Smith, and R. Fort. Surface temperature differences between minerals in crystalline rocks: Implications for granular disaggregation of granites through thermal fatigue. *Geomorphology*, 78(3):236–249, 2006.
- A. Goudie and H. A. Viles. *Salt weathering hazards*. Wiley Chichester, 1997.
- L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81(1):89–96, 1977.
- Y. Guéguen and V. Palciauskas. *Introduction à la physique des roches*. Hermann, 1992.
- A. Hamilton and C. Hall. Sodium sulfate heptahydrate: a synchrotron energy-dispersive diffraction study of an elusive metastable hydrated salt. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 23(6):840–844, 2008.
- H. Hartley, B. M. Jones, and G. A. Hutchinson. Lxxv.—the spontaneous crystallisation of sodium sulphate solutions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 93:825–833, 1908.
- J. F. Johnson and R. Cole. Dielectric polarization of liquid and solid formic acid1. *Journal of the American Chemical Society*, 73(10):4536–4540, 1951.
- S. C. Jones et al. A rapid accurate unsteady-state klinkenberg permeameter. *Society of Petroleum Engineers Journal*, 12(05):383–397, 1972.
- H. Kabrede. Feuchteschäden an gebäuden, schadenserkennung und bewertung. In: *Venzmer, H. (Ed.), Aktuelle Entwicklungen der Bauwerkstroeknenlegung*, page 251–265, 2003.

- S. Kahraman and M. Alber. Predicting the physico-mechanical properties of rocks from electrical impedance spectroscopy measurements. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 43(4):543–553, 2006.
- J. Lataste, C. Sirieix, D. Breyse, and M. Frappa. Electrical resistivity measurement applied to cracking assessment on reinforced concrete structures in civil engineering. *NDT & E International*, 36(6):383–394, 2003.
- D. P. Lesmes and K. M. Frye. Influence of pore fluid chemistry on the complex conductivity and induced polarization responses of berea sandstone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)*, 106(B3):4079–4090, 2001.
- M. Lion, F. Skoczylas, and B. Ledésert. Effects of heating on the hydraulic and poroelastic properties of bourgogne limestone. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42(4):508–520, 2005.
- M. C. Malin. Salt weathering on mars. *Journal of Geophysical Research*, 79(26):3888–3894, 1974.
- J. Martínez-Martínez, D. Benavente, and M. García-del Cura. Spatial attenuation: the most sensitive ultrasonic parameter for detecting petrographic features and decay processes in carbonate rocks. *Engineering Geology*, 119(3):84–95, 2011.
- L. Rijniers, H. Huinink, L. Pel, and K. Kopinga. Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Physical review letters*, 94(7):075503, 2005.
- C. Rodriguez-Navarro and E. Doehne. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Process. Landforms*, 24:191–209, 1999.
- C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, and E. Sebastian. How does sodium sulfate crystallize? implications for the decay and testing of building materials. *Cement and concrete research*, 30(10):1527–1534, 2000.
- T. A. Saidov. *Sodium sulfate heptahydrate in weathering phenomena of porous materials*. PhD thesis, Ph. D thesis, Eindhoven University of Technology, the Netherlands, 2012.
- J. Sarout and Y. Guéguen. Anisotropy of elastic wave velocities in deformed shales: Part 1—experimental results. *Geophysics*, 73(5):D75–D89, 2008.
- G. W. Scherer. Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research*, 34(9):1613–1624, 2004.
- N. Shahidzadeh and J. Desarnaud. Damage in porous media: role of the kinetics of salt (re) crystallization. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60(02):24205, 2012.
- N. Shahidzadeh-Bonn, J. Desarnaud, F. Bertrand, X. Chateau, and D. Bonn. Damage in porous media due to salt crystallization. *Physical Review E*, 81(6):066110, 2010.
- V. Shevnin, A. Mousatov, A. Ryjov, and O. Delgado-Rodriquez. Estimation of clay content in soil based on resistivity modelling and laboratory measurements. *Geophysical Prospecting*, 55(2):265–275, 2007.

- M. Steiger. Crystal growth in porous materials—i: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of crystal growth*, 282(3):455–469, 2005.
- M. Steiger and S. Asmussen. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials: The phase diagram $/ceNa_2SO_4-/ceH_2O$ and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17):4291–4306, 2008.
- N. Tsui, R. J. Flatt, and G. W. Scherer. Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of cultural heritage*, 4(2):109–115, 2003.
- E. R. Washburn and W. J. Clem. The transition temperature of sodium sulfate heptahydrate. *Journal of the American Chemical Society*, 60(4):754–757, 1938.
- R. C. Weast, M. J. Astle, and W. H. Beyer. *CRC handbook of chemistry and physics*, volume 69. CRC press Boca Raton, FL, 1988.
- E. M. Winkler. *Stone in architecture: properties, durability; with 63 tables*. Springer, 1994.
- A. V. Wolf. Aqueous solutions and body fluids; their concentrative properties and conversion tables. 1966.
- H. Yavuz, S. Demirdag, and S. Caran. Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 47(1):94–103, 2010.

5.3 Détection des processus de cristallisation/dissolution des sels dans les pierres par suivi thermique et acoustique sous ambiance contrôlée

On a développé ici une méthode permettant de suivre la propagation des ondes P en continu, associée au suivi de température au cours de cycles de refroidissement/chauffage. Les signatures thermiques liées aux processus de cristallisation/dissolution permettent ainsi de conforter les variations des propriétés acoustiques des matériaux durant ces transitions de phases. Les analyses énergétiques et fréquentielles des signaux enregistrés constituent une première approche de l'analyse de l'évolution des propriétés des pierres au cours des expériences.

Trois expériences par type d'échantillon ont été effectuées sur les pierres calcaires SMAX et SAV au cours desquelles les échantillons ont été soumis à des cycles de température correspondant au protocole 3 (*cf.* chapitre 3, protocoles expérimentaux). Les résultats sont présentés sur les FIGURE 5.1 et FIGURE 5.2.

5.3.1 Suivi de température

On constate l'absence de reproductibilité du cycle 1 pour les deux pierres calcaires (FIGURE 5.1a, FIGURE 5.2a) ; les cycles 2 et 3 sont, quant à eux, très similaires. Ceci indique une évolution du système au cours du temps.

Un exemple de résultats obtenus pour les échantillons de calcaire SMAX est présenté dans la FIGURE 5.1.

La courbe de température mesurée à la surface de l'échantillon comporte des événements exo- et endo-thermiques durant les cycles de refroidissement/chauffage. Au cours du premier cycle, une réaction exothermique se produit pendant le palier à +5 °C. Une augmentation de température, d'une amplitude de 2,35 °C (ΔT) est observée sur un intervalle de temps relativement court (~ 27 min, FIGURE 5.1). La montée du pic exothermique se produit de manière quasi-instantanée. Ses caractéristiques morphologiques rappellent celles du pic de température lié à la cristallisation de SS10 (Espinosa-Marzal et Scherer, 2008) et également à celles observées précédemment (*cf.* chapitre 4). Durant le réchauffement de +5 °C à +50 °C, une réaction endothermique est observée. Elle se présente sous la forme de pic négatif (courbe ΔT). Elle débute à +27,5 °C avec une inflexion maximum marquée à +40,5 °C. Comme vu précédemment, cette réaction correspond sans doute à la dissolution de SS10, bien qu'elle se manifeste à des températures plus élevées.

Au cours des cycles 2 et 3, le signal de température de l'échantillon se superpose à celui de la référence suggérant l'évaporation totale de l'eau libre initialement présente dans le système chimique (d'où l'absence de cristallisation de SS10).

Un exemple de résultats obtenus pour les échantillons de calcaire SAV est présenté sur la FIGURE 5.2a. Comme précédemment, des événements exo- et endo-thermiques sont observés durant les cycles de refroidissement/chauffage. Durant le premier cycle, un pic de température apparaît à $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Il est beaucoup moins intense que celui observé pour l'échantillon SMAX : son amplitude est de l'ordre de $1,13\text{ }^{\circ}\text{C}$; il a une durée de $\sim 31\text{ min}$. On peut considérer que cette réaction correspond à la formation de SS10 (cf. chapitre 4). Au cours du réchauffement de $+5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$, la dissolution de cette phase est difficilement observable.

Durant les cycles 2 et 3, comme précédemment, nous ne constatons pas de réactions endo- ou exo-thermique suggérant également l'évaporation totale de l'eau libre présente dans le système.

Les deux pierres présentent la même séquence de cristallisation à l'intérieur de leur réseau poreux. Cependant, cette cristallisation montre des intensités différentes selon la pierre considérée. En effet, la cristallisation de SS10 dans la pierre SMAX dégage plus de chaleur que dans la pierre SAV suggérant que SMAX a été mieux saturé que SAV. De plus, au bout d'un cycle de température, le système semble totalement dépourvu d'eau libre, ne permettant plus la cristallisation de phase hydratée. Le système évolue donc vers un système anhydre.

5.3.2 Suivi acoustique

Un suivi acoustique a été réalisé sur les échantillons SMAX et SAV au cours des cycles de refroidissement/chauffage. Les résultats sont présentés sur les FIGURE 5.1b, FIGURE 5.1c, FIGURE 5.2b, et FIGURE 5.2c. Ce suivi a été mis en oeuvre grâce au protocole 3 (cf. chapitre 3).

Une première analyse des données, *i.e.* des signaux temporels et de leurs spectres, a permis d'éliminer de nombreux bruits liés au fonctionnement de l'enceinte climatique ainsi qu'aux perturbations électromagnétiques extérieures (par exemple dues aux néons du laboratoire).

Les signaux enregistrés, issus des données ainsi filtrées sont présentés sur les FIGURE 5.1b et FIGURE 5.2b pour les échantillons SMAX et SAV respectivement. Pour les deux pierres calcaires, on observe globalement une bonne reproductibilité d'un cycle à un autre ; excepté pour le cycle 1 où une diminution des temps d'arrivée des ondes P est observée. Cette diminution du temps de trajet de l'onde se produit durant le pic exothermique de cristallisation de SS10 (FIGURE 5.1a et c, et FIGURE 5.2a et c). Que ce soit pour SMAX ou SAV, cette diminution des temps d'arrivée s'accompagne d'une augmentation de l'amplitude du premier pic du signal reçu (FIGURE 5.1c et FIGURE 5.2c), témoignant d'une diminution de l'atténuation du milieu sans doute consécutive de la cristallisation de la phase hydratée dans les pores.

Analyse énergétique : résultats préliminaires

La source d'émission du pulse acoustique étant considérée constante, l'énergie du signal E_s enregistré par le transducteur récepteur constitue un potentiel marqueur des variations d'atténuation du milieu. Elle s'exprime (en $V^2.s$) par :

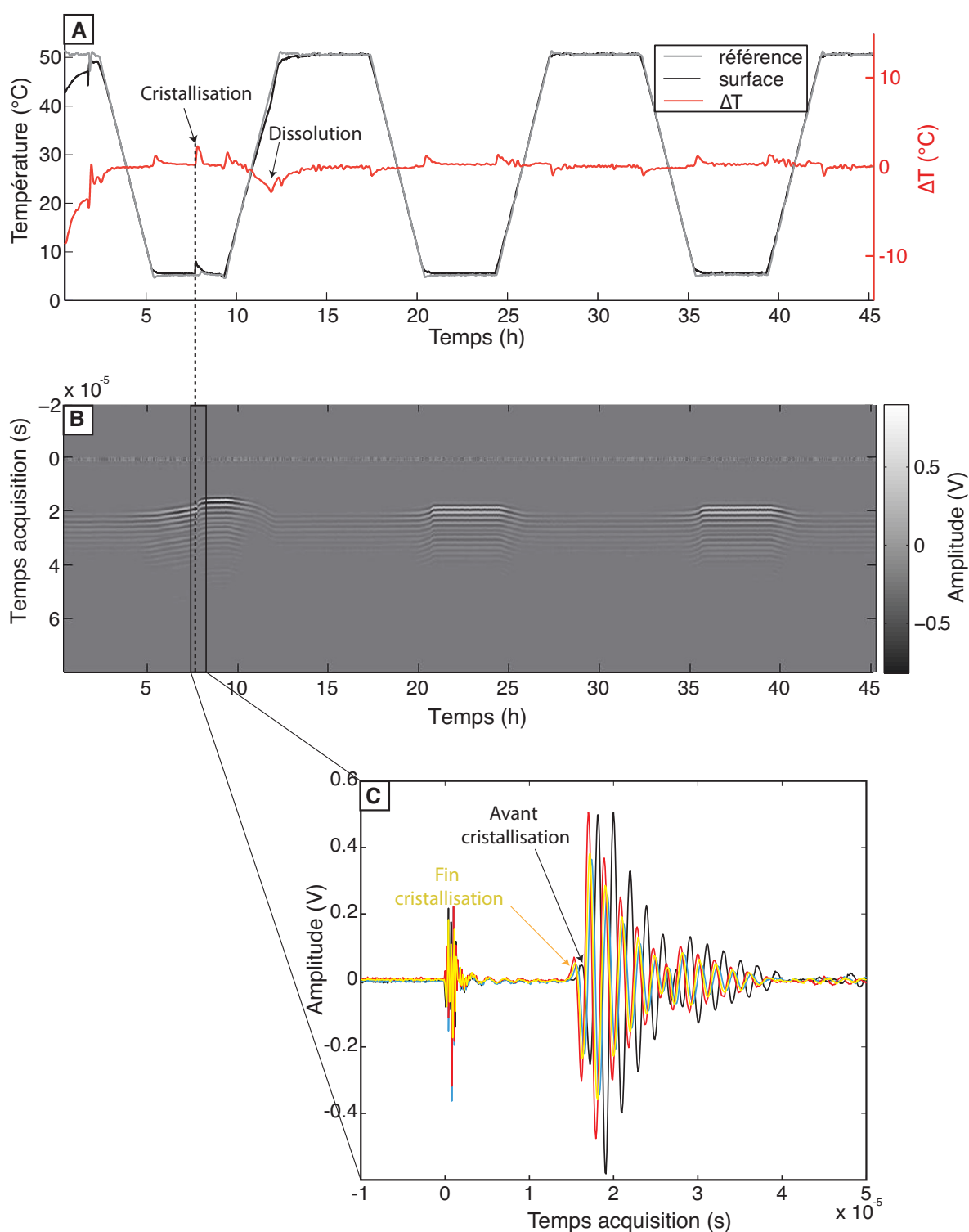


FIGURE 5.1 – A) Suivi de température de l'échantillon SMAX en fonction du temps en système ouvert : signal de température de la référence (courbe grise), de la surface de l'échantillon (courbe noire), et la courbe ΔT (en rouge) durant trois cycles de refroidissement/chauffage ; B) Signaux enregistrés toutes les 5 secondes durant les cycles de l'expérience ; C) Évolution des premières arrivées au cours du pic de cristallisation de SS10.

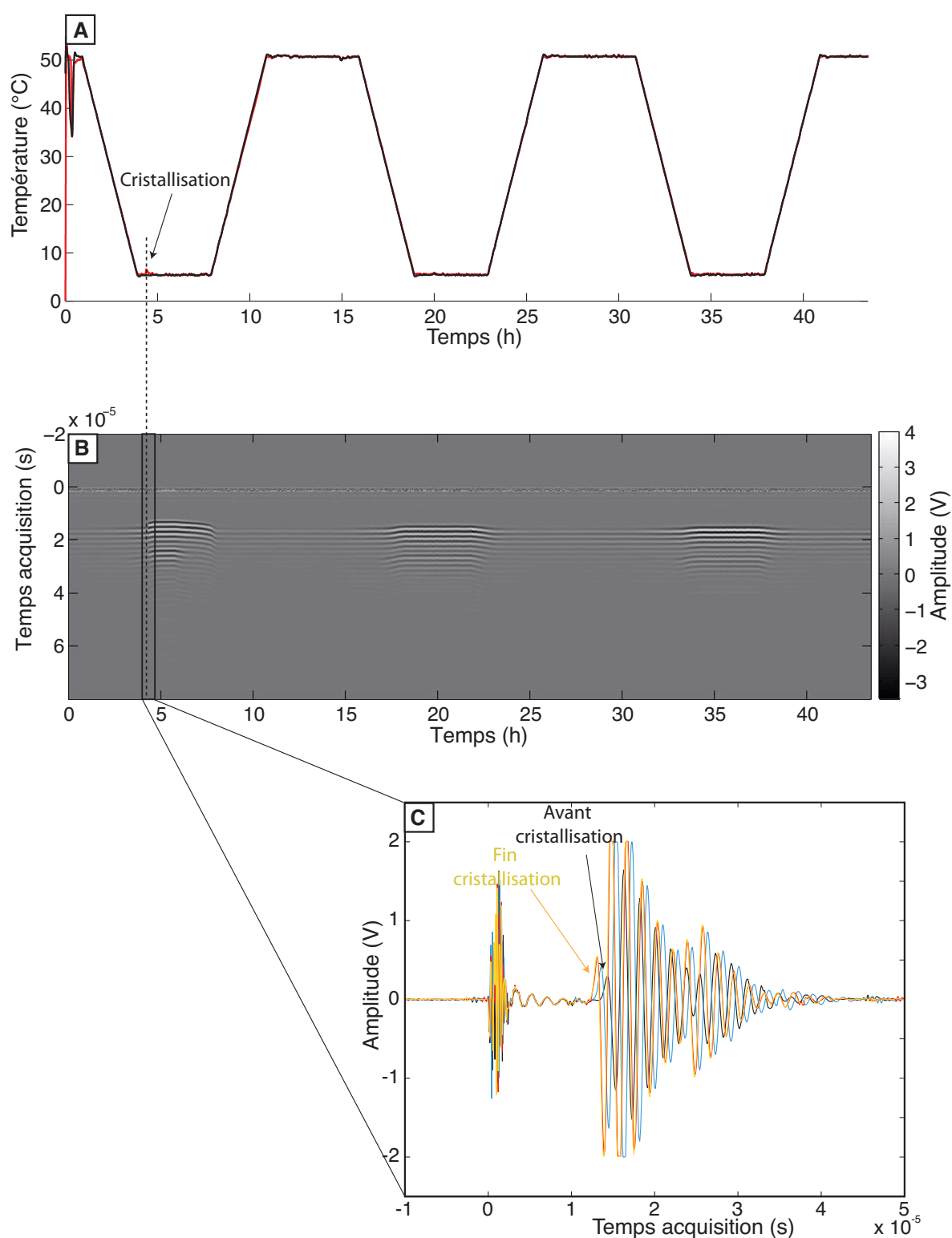


FIGURE 5.2 – A) Suivi de température de l'échantillon SAV en fonction du temps en système ouvert : signal de température de la référence (courbe grise), de la surface de l'échantillon (courbe rouge) durant trois cycles de refroidissement/chauffage ; B) Signaux enregistrés toutes les 5 secondes durant les cycles de l'expérience ; C) Évolution des premières arrivées au cours du pic de cristallisation de SS10.

$$E_s = \sum_{i=1}^N A_i . dt \quad (5.1)$$

où

- N est le nombre de points d'une trace acoustique numérisée (entre la première arrivée et la fin de la fenêtre d'enregistrement),
- A_i l'amplitude (en Volt) du signal au point i ,
- dt l'intervalle de temps égal à l'inverse de la fréquence d'échantillonnage (soit ici, $1/10.10^6 Hz = 0,1 \mu s$).

Les résultats sont présentés sur la FIGURE 5.3, pour les pierres SMAX et SAV. Notons qu'une préamplification différente a été appliquée pour les deux pierres : une préamplification de l'ordre de 20 dB a été appliquée pour SMAX, tandis que pour SAV une préamplification de 40 dB a été nécessaire à l'enregistrement de signaux au rapport signal sur bruit permettant un futur pointé P.

Pour les deux types d'échantillons une variation de l'énergie liée aux cycles de température est clairement observée.

Pour l'échantillon SMAX, l'énergie du signal est globalement plus forte sous de faibles températures. En effet, elle varie entre $0,52.10^{-6}$ et $0,94.10^{-6} V^2.s$, tandis qu'à des températures plus élevées (+50 °C), elle est environ égal à $2,5.10^{-8} V^2.s$. Nous observons également une augmentation de l'énergie au cours de l'expérience, uniquement sous les faibles températures : au premier cycle, l'énergie varie de $0,52.10^{-6}$ à $0,65.10^{-6} V^2.s$; au second cycle, de $0,75.10^{-6}$ à $0,77.10^{-6} V^2.s$; et au troisième cycle, de $0,82.10^{-6}$ à $0,94.10^{-6} V^2.s$. Pour l'échantillon SAV, l'énergie du signal est également plus forte sous de faibles températures : elle oscille entre $2,15.10^{-5}$ et $3,2.10^{-5} V^2.s$, tandis qu'à des températures plus élevées (+50 °C), elle varie entre $0,2.10^{-6}$ et $1,25.10^{-6} V^2.s$. La corrélation inverse de l'énergie des signaux reçus et de la température à la surface de l'échantillon peut être attribuée aux phénomènes de contraction et de dilatation thermiques de l'échantillon soumis aux cycles de température.

Pour SMAX ou SAV, le premier cycle de température est marqué par la cristallisation de SS10. L'évolution de l'énergie des signaux associée à l'expérience SMAX apparaît complexe, avec plusieurs pics d'énergie successifs avant, pendant et après le pic de cristallisation (FIGURE 5.3a). Plus précisément, la cristallisation de SS10 au sein de l'échantillon SMAX semble induire une diminution brutale de l'énergie, de $0,74.10^{-6}$ à $0,21.10^{-6} V^2.s$. Une fois la réaction exothermique terminée, l'énergie augmente de nouveau jusqu'à $0,52.10^{-6} V^2.s$. L'énergie des signaux reste élevée au cours des cycles 2 et 3 ; les variations du cycle 1 ne sont cependant plus observées.

Dans le cas de SAV, l'énergie des signaux ne semble pas affectée par cette cristallisation (FIGURE 5.3b) ; on ne distingue pas de pic d'énergie concomitant au pic de cristallisation, ni de variations complexes comme celles observées dans le cas de SMAX. L'énergie des signaux

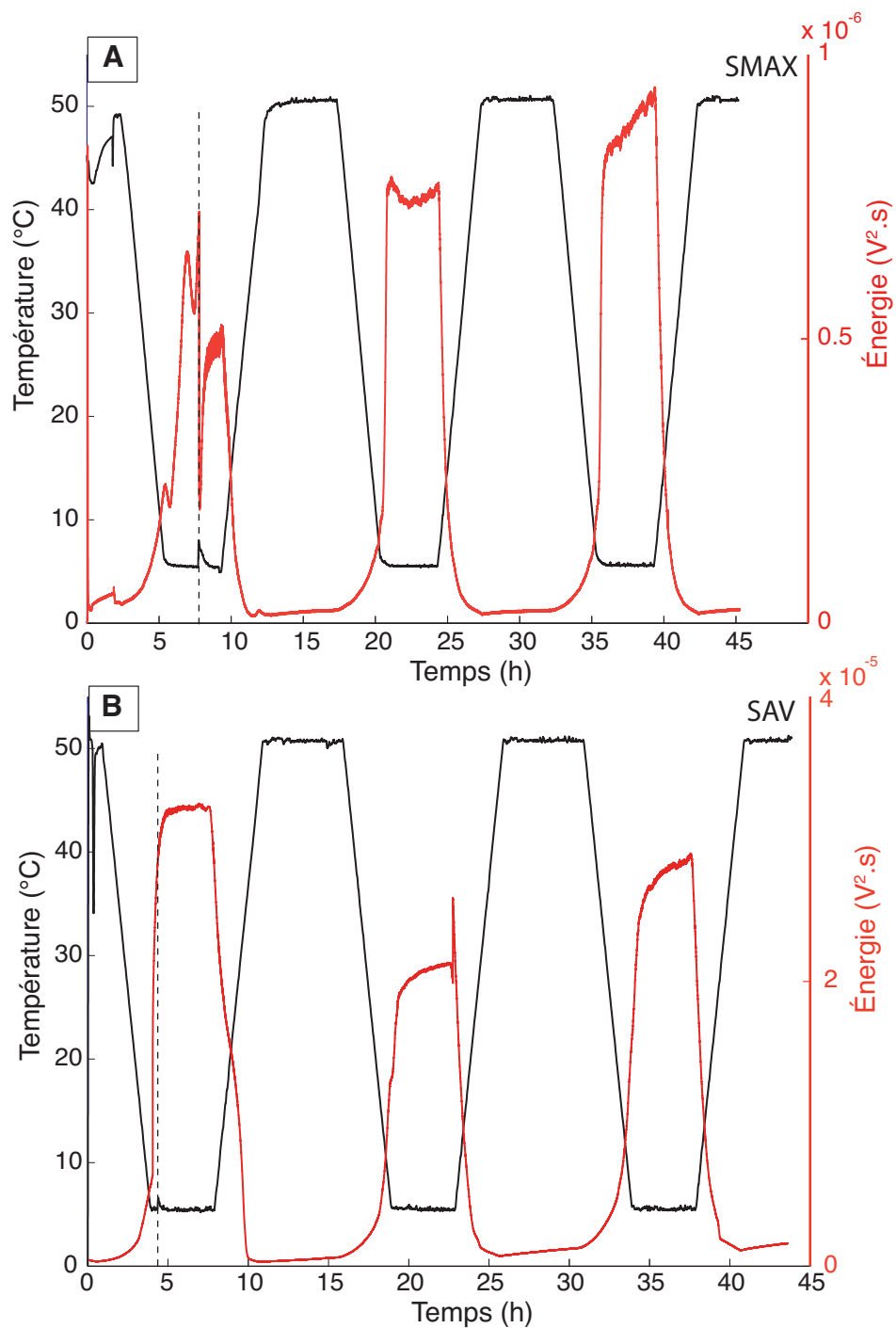


FIGURE 5.3 – Énergie des signaux reçus (en rouge) et température (en noir) en fonction du temps de l'expérience pour les échantillons SMAX (A) et SAV (B).

apparaît cependant plus élevée durant ce premier cycle marqué par la cristallisation de SS10 (FIGURE 5.3b, courbe noire) que dans les cycles suivants.

Analyse fréquentielle : résultats préliminaires

Les variations de propriétés physiques des pierres peuvent également affecter le contenu fréquentiel des ondes les traversant lors de nos expériences d'acoustique active (d'émission et de réception). La fréquence correspondant au maximum d'énergie spectrale du spectre de fréquence est un paramètre simple permettant d'estimer la principale composante fréquentielle des signaux. Cette fréquence d'amplitude maximale (ou f_{max}) est obtenue à partir d'une transformée de Fourier rapide (ou *Fast Fourier Transform*) de chaque signal reçu. Ce dernier est délimité par la première arrivée de l'onde et la fin de la fenêtre d'enregistrement et est préalablement apodisé.

Les fréquences d'amplitude maximale des signaux enregistrés durant les cycles de refroidissement/chauffage pour les échantillons SMAX et SAV sont respectivement représentées sur les FIGURE 5.4a et FIGURE 5.4b.

Comme pour les énergies des signaux, une corrélation inverse des fréquences maximums et de la température est observée pour les deux types de pierre (FIGURE 5.4a et FIGURE 5.4b). En effet, pour l'échantillon SMAX, nous observons globalement des variations de la fréquence d'amplitude maximale qui sont reproductibles d'un cycle à un autre : la fréquence d'amplitude maximale est comprise entre $\sim 5,4.10^5$ et $\sim 5,45.10^5$ Hz à de faibles températures (+5 °C) alors que sous des températures plus élevées (+50 °C), elle oscille entre $\sim 5,05.10^5$ et $\sim 5,2.10^5$ Hz. Pour SAV, la fréquence d'amplitude maximale varie entre $\sim 5,05.10^5$ et $\sim 5,4.10^5$ Hz sous des températures faibles (+5 °C), tandis qu'elle oscille entre $\sim 5,45.10^5$ et $\sim 5,55.10^5$ Hz à des températures plus élevées (+50 °C).

Une diminution brutale de la fréquence maximale (de $\sim 5,5.10^5$ à $\sim 5,3.10^5$ Hz) apparaît concomitante du pic de cristallisation de SS10 (réaction exothermique enregistrée par le suivi de température) au sein de l'échantillon SMAX (FIGURE 5.4a). Une fois la réaction terminée, la fréquence maximale atteint à nouveau sa valeur initiale (*i.e.* $\sim 5,5.10^5$ Hz). Pour SAV, on observe également une baisse de la fréquence maximale lors du pic exothermique de température (de $\sim 5,55.10^5$ à $\sim 5,1.10^5$ Hz) correspondant à la cristallisation de SS10 (FIGURE 5.4b).

La fréquence d'amplitude maximale évolue de la même manière d'un échantillon à l'autre, durant les cycles de température. De même, la cristallisation de SS10 au sein du milieu poreux de ces deux pierres provoque une diminution de cette fréquence. La fréquence d'amplitude maximale semble ainsi être plus sensible aux phénomènes de cristallisation (ici de SS10) que l'énergie des signaux.

5.4 Conclusion

Les méthodes acoustiques et électriques constituent un complément intéressant des analyses des signatures thermiques des phénomènes de cristallisation et de dissolution. En effet, elles

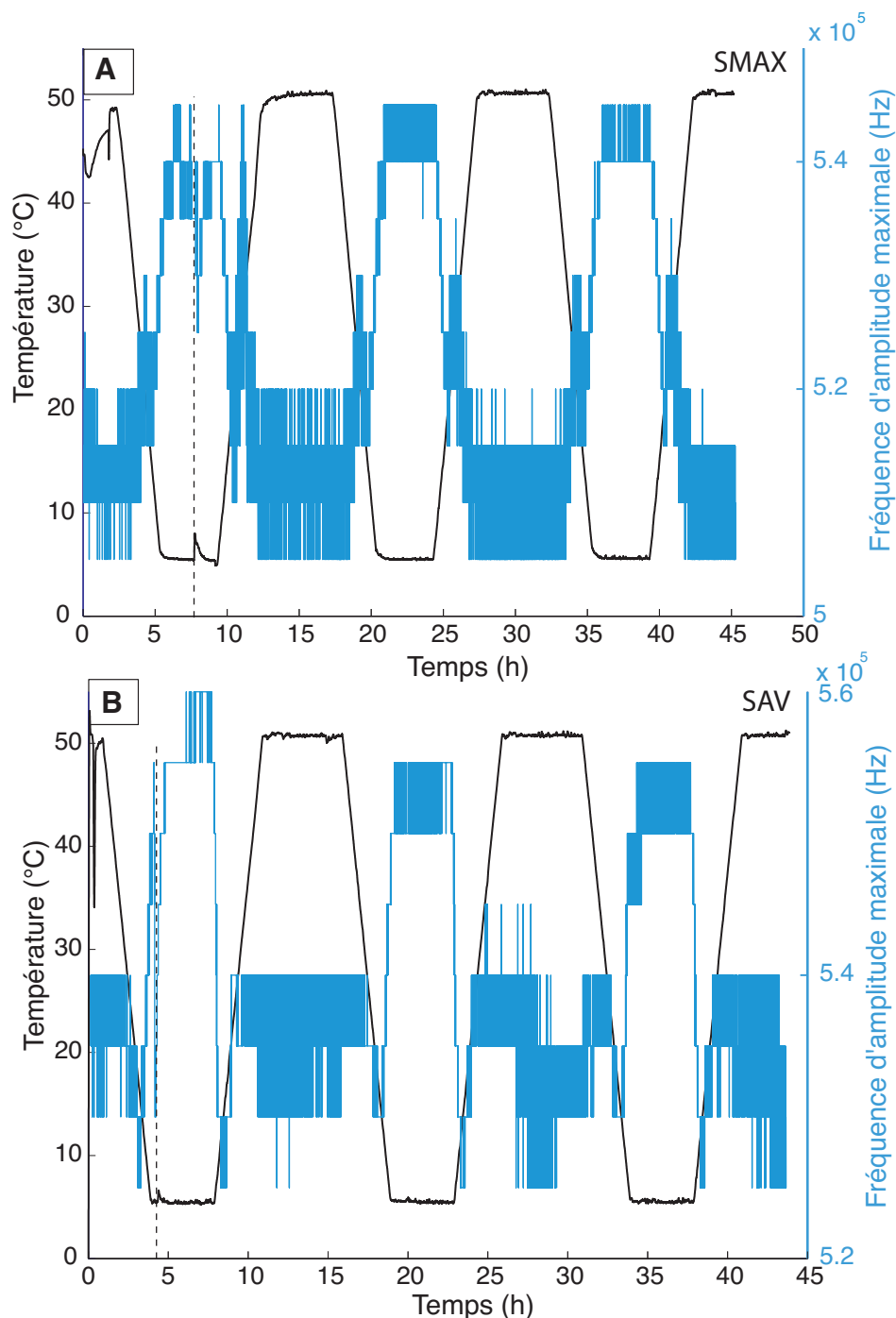


FIGURE 5.4 – Fréquence d'amplitude maximale (en bleu) et température (en noir) en fonction du temps de l'expérience pour les échantillons SMAX (A) et SAV (B).

permettent un suivi des propriétés physiques (élasticité, conductivité électrique) des pierres et de leurs réseaux poreux sièges de ces phénomènes et causes d'endommagement. Les variations des paramètres acoustiques (énergie des signaux, fréquence d'amplitude maximale) et électriques (résistivité électrique corrigée des effets de température et de la géométrie de l'échantillon) sont intimement liées aux variations de température. La température et ceux-ci

apparaissent en effet anti-corrélés. Cette anti-corrélation est due aux déformations des pierres qui se contractent et se dilatent en réponse aux sollicitations thermiques (cycles de température imposés). Le contenu fréquentiel des signaux, à travers la fréquence d'amplitude maximale, semble plus sensible aux phénomènes de cristallisation au sein des pierres (SMAX et SAV) que les signatures énergétiques obtenues à partir des signaux acoustiques. Une chute d'amplitude des f_{max} est en effet observée lors du pic de cristallisation de SS10 au sein des deux pierres. Des variations significatives (car brutales) d'énergie des signaux ne sont observées que dans le cas de la cristallisation de SS10 au sein de la pierre SMAX. Les temps de première arrivée semblent également être un paramètre pertinent pour le suivi des phénomènes de cristallisation. L'amplitude du premier pic (de la première arrivée) semble également être fortement perturbée par la cristallisation. Il sera donc judicieux de poursuivre les analyses des signaux acoustiques, dans un premier temps, par :

- une estimation des vitesses des ondes P et de leur évolution au cours des cycles ;
- une estimation des atténuations à partir de l'analyse des premières arrivées.

Dans un second temps, l'étude des vitesses d'ondes S permettrait d'estimer des modules élastiques dynamiques. L'évolution de ceux-ci au cours des sollicitations thermiques pourrait refléter les phénomènes d'endommagement associés à la cristallisation de sels ou encore à la combinaison d'endommagement par cristallisation et par fatigue thermique (conséquence d'une sollicitation thermique cyclique).

Chapitre 6

Discussion

Suivi des transitions de phases à partir de solutions salines

Le suivi de température a été utilisé afin d'étudier et de caractériser les signatures thermiques des hydrates de sulfate de sodium. Pour ce faire, nous avons mis au point des protocoles expérimentaux (cycles de refroidissement/chauffage) permettant de cristalliser/dissoudre les différentes phases possibles dans le système Na_2SO_4 dans des solutions en système clos, en système ouvert, mais également dans des roches saturées en système pseudo-clos et ouvert.

En système clos, l'utilisation du suivi de température et de la DSC (Denecker *et al.*, 2014) a permis d'identifier et de caractériser les signatures thermiques des deux hydrates de sulfate de sodium et de la glace. L'enthalpie de cristallisation des phases hydratées a été estimée à partir des données de DSC. Les valeurs obtenues, étant consistantes et en accord avec celles publiées par Espinosa-Marzal et Scherer (2008), ont permis d'appuyer les données de suivi de température.

La première série de résultats, présentant une réaction exothermique et une réaction endothermique en absence d'impuretés, a permis de mettre en évidence les processus de cristallisation/dissolution de SS7. Ces résultats sont appuyés par les travaux de Derluyn *et al.* (2011) et Saidov (2012) et confirment bien la cristallisation de SS7 au cours du refroidissement. La cristallisation de SS7 est confirmée par sa température de dissolution qui se produit à une température proche de la température limite de métastabilité de SS7 (Washburn et Clem, 1938). Dans la deuxième série, où les expériences ont été menées en présence d'impuretés, les résultats montrent trois pics exothermiques au cours du refroidissement qui sont attribués à la cristallisation de SS7, suivi de SS10 et de la glace. Le calcul des enthalpies de cristallisation, correspondant à chaque hydrate, a permis de mettre en évidence la formation de SS10. Celle-ci peut s'effectuer (FIGURE 6.1) :

- soit à partir d'une réaction d'hydratation de SS7 ;
- soit directement à partir du refroidissement de la solution saline.

Dans les études antérieures, la cristallisation directe de SS10 à partir du refroidissement d'une solution est rarement observé (Loewel, 1850 ; De Coppet, 1901 ; Hartley *et al.*, 1908 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008 ; Hamilton et Hall, 2008) car la première phase à se former durant le refroidissement d'une solution est généralement SS7. L'observation d'une cristallisation directe de SS10 à partir d'une solution est due à un protocole expérimental particulier. Ce dernier, qui est différent de ceux utilisés dans les travaux passés, avait pour motivation de cristalliser SS10.

Qu'elle se forme aux dépens de SS7 par une réaction d'hydratation ou par cristallisation directe à partir d'un liquide sursaturé, SS10 présente une signature thermique similaire caractérisée par un pic de température abrupt. On notera néanmoins une différence d'intensité entre les deux modes de formation : l'intensité du pic de température est plus importante quand SS10 se forme directement à partir de la solution saline.

Plusieurs types de résultats ont donc été obtenus pour un même protocole expérimental.

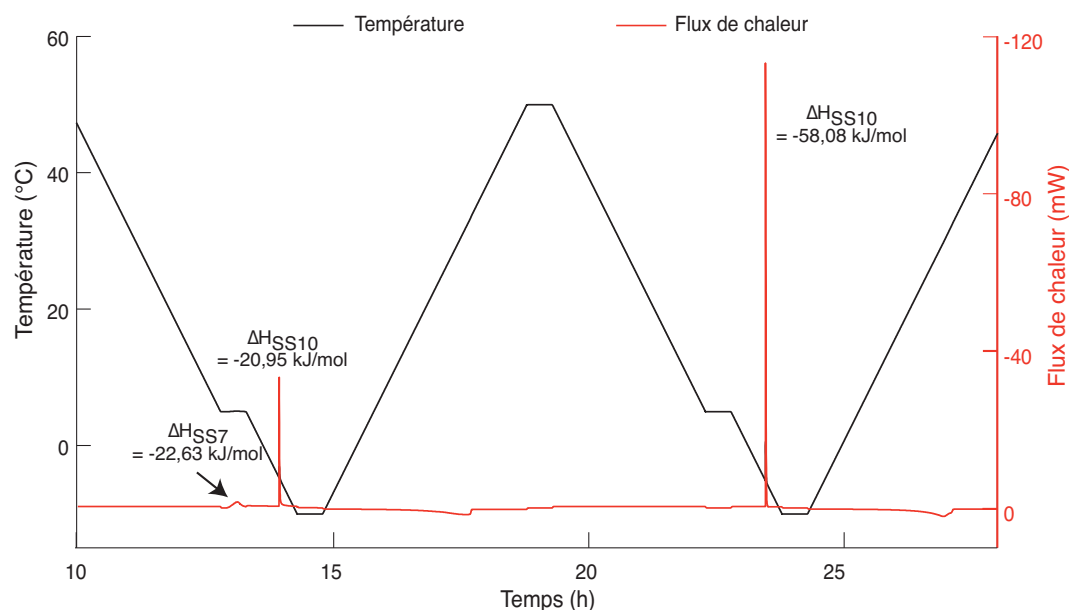


FIGURE 6.1 – Signatures thermiques de chaque hydrate de sulfate de sodium, en système clos, à partir du flux de chaleur (en rouge) avec les valeurs d’enthalpie de cristallisation correspondantes; figure modifiée d’après la Figure 7 de Denecker *et al.* (2014).

L’analyse des résultats a permis de mettre en évidence des différences non pas dans le protocole de l’expérience lui même (*i.e.* les cycles de refroidissement/chauffage) mais dans la préparation des échantillons et plus précisément celle des portes échantillon. En effet, lorsque le porte-échantillon est séché avec de l’air comprimé, seule SS7 cristallise à partir de la solution saline. Lorsqu’il est séché par évaporation (à température ambiante ou à $+60^\circ\text{C}$), SS7 cristallise suivi de SS10 et de la glace. Les différentes séquences de cristallisation/dissolution peuvent être expliquées par la présence ou non d’impuretés au sein du système. L’air comprimé est très efficace pour supprimer toutes impuretés, permettant au système de rester dans un domaine métastable. L’apport d’impuretés lors du séchage par évaporation perturbe le système, et favorise l’apparition de SS10 et de la glace. Les impuretés agissent comme des sites de nucléation dans la solution et peuvent réduire le seuil de sursaturation à la fois de SS7 et SS10 (Espinosa-Marzal et Scherer, 2008). Ceci pourrait expliquer la cristallisation plus précoce pour SS7 ($\sim 5,6^\circ\text{C}$ au lieu de $\sim 7^\circ\text{C}$ pour les résultats sur les solutions en système clos) et l’apparition de SS10. Dans ces conditions de température, la cristallisation de l’heptahydrate ne semble donc pas être sensible à la présence d’impuretés, contrairement à celle de SS10.

Ces expériences ont également montré l’influence possible du volume de solution sur la cinétique et la durée des processus de cristallisation/dissolution. De même, la composition (*i.e.* l’aluminium pour la DSC et le verre pour le suivi de température) ainsi que la taille des supports peuvent influencer le taux de cristallisation. Ceci est très bien illustré dans les travaux de Saidov *et al.* (2012) montrant que les sites de nucléation tendent à augmenter avec la surface du porte échantillon.

Le suivi de température sur des solutions en système ouvert a montré d'autres types de résultats avec une évolution au cours du temps. Ainsi, différentes séquences de cristallisation ont été observées :

- cristallisation de SS7 seule (FIGURE 4.1) ou suivi directement de SS10 (FIGURE 4.3) ;
- cristallisation de SS10 seule (FIGURE 4.4).

La différence principale apparaît au premier cycle avec SS7 (+SS10) dans un cas et seulement SS10 dans l'autre. Au cours des autres cycles, seules SS10 et la glace apparaissent. Les résultats du cycle 1 sont cohérents avec ceux obtenues en système clos. La seule différence avec celui-ci est la non reproductibilité des cycles à cause de l'évolution du système chimique par évaporation au cours du temps. En effet, au cours des cycles de température, l'eau libre s'évapore et par conséquent, la concentration de la solution tend à augmenter jusqu'à atteindre une solubilité maximale (Pel *et al.*, 2010). A la fin de l'expérience, il ne reste ainsi plus que des cristaux de sulfate de sodium anhydre (thénardite). Ce qui se traduit par une diminution de l'intensité des pics de température de SS10 et de la glace au cours des cycles jusqu'à leur disparition.

Les processus de dissolution au cours des cycles sont des informations importantes et essentielles. En effet, les signatures thermiques associées à ces processus marquent la disparition d'une phase spécifique apparue au cours de l'expérience. Dans le cas du système clos, trois signatures ont pu ainsi être observées : celle de SS7 (en absence d'impuretés), celle de SS10 et celle de la glace (avec impuretés). Ces signatures thermiques apparaissent généralement à une température proche de la température limite de stabilité de chaque phase en question, à savoir : 23,7 °C pour SS7 (Wasburn et Clem, 1938), 32,4 °C pour SS10 (Gmelin, 1966) et -1 °C pour la glace. Dans le cas du système ouvert, seules deux signatures de dissolution ont pu être identifiées : celle de SS10 et celle de la glace. La dissolution de SS7 n'a pas été observée dans nos expériences car elle se transforme en SS10.

L'étude sur les solutions en système clos et ouvert a donc permis d'identifier par le suivi de température les différentes signatures thermiques associées aux processus de cristallisation/dissolution des hydrates de sulfates de sodium. L'heptahydrate et la mirabilite présentent des signatures thermiques distinctes, de part leur forme, leur hauteur et leur durée (FIGURE 6.3). Ainsi, la cristallisation de SS7 est un phénomène "lent" et progressif qui dégage peu de chaleur. Cette description est très cohérente avec les données publiées par Hamilton *et al.* (2008), Derluyn *et al.* (2011) et Saidov (2012). À l'inverse, SS10 cristallise rapidement et "brutalement" avec un fort dégagement de chaleur ce qui est en accord avec Rodriguez-Navarro et Doehne (1999) et Vavouraki et Koutsoukos (2012).

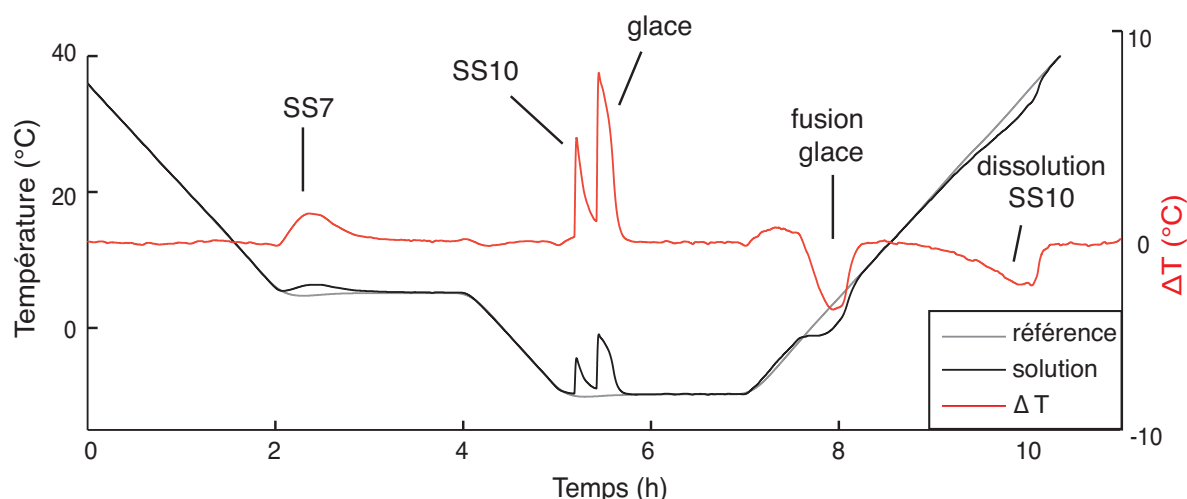


FIGURE 6.2 – Signatures thermiques des hydrates de sulfate de sodium et de la glace ; figure modifiée d’après la Figure 5 de Denecker *et al.* (2014) sur la cristallisation à partir de solutions salines en système clos, en présence d’impuretés.

Suivi des transitions de phases à partir de pierres calcaires saturées par ces mêmes solutions

Le suivi de température a également été utilisé afin d’étudier les processus de cristallisation/dissolution des hydrates de sulfate de sodium au sein de matériaux poreux tels que le calcaire de Saint-Maximin et la pierre de Savonnières. Cette étude consistait à réaliser des cycles de refroidissement/chauffage en système pseudo-clos et ouvert sur des échantillons de pierres calcaire préalablement saturées par immersion totale avec les mêmes solutions de sulfate de sodium étudiées précédemment.

Les séquences de cristallisation/dissolution observées au sein du milieu poreux des deux pierres en système clos ou ouvert ont été les mêmes, à savoir la cristallisation de SS10 puis de la glace. La seule différence entre les deux systèmes est l’évolution du système ouvert au cours du temps par évaporation. Comme pour l’étude sur les solutions, la solution au sein du milieu poreux va se concentrer jusqu’à atteindre une solubilité maximale (Saidov *et al.*, 2012). Les intensités des pics de température sont plus fortes dans la pierre SMAX que pour SAV suggérant que la solubilité maximale est plus rapidement atteinte dans SMAX. Ceci peut s’expliquer par les propriétés physiques des deux roches. En effet, les deux matériaux ont une porosité totale équivalente mais possèdent des propriétés de transport de fluide bien différentes. Ceci est d’autant plus marqué par les vitesses de transferts (cf. coefficient de capillarité) qui sont beaucoup plus élevées pour SMAX que pour SAV. Les valeurs de perméabilité des échantillons montrent que SMAX a un réseau poreux unimodal bien connecté permettant un écoulement laminaire, tandis que SAV présente un réseau multimodal plutôt tortueux montrant un écoulement assez turbulent. Cette différence dans les propriétés physiques va avoir un impact sur l’accommodation des cristallisations (*i.e.* emplacement des cristaux) dans le milieu poreux. Au

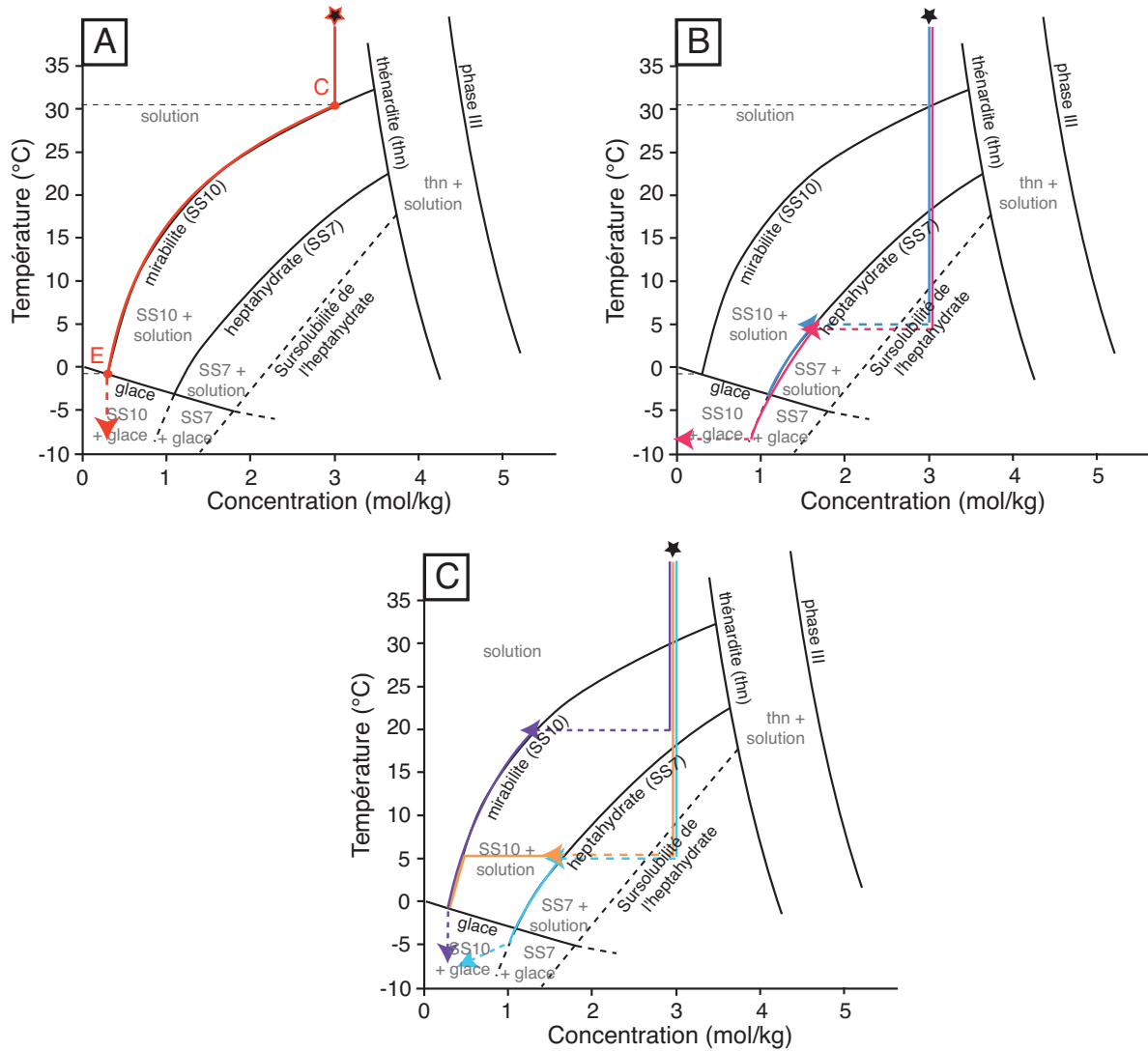


FIGURE 6.3 – Diagramme de solubilité dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ (d'après Hartley *et al.*, 1908 ; Steiger et Asmussen, 2008) où des solutions de sulfate de sodium avec une concentration initiale de $3,017 \text{ mol.kg}^{-1}$ (étoile noire) sont refroidies de $+40^\circ\text{C}$ à -10°C ; A) cristallisation théorique de la solution, B) cristallisation de la solution en système clos : les courbes bleu foncé et fucsia correspondent aux deux évolutions possibles de la composition de la phase liquide (solution) durant le refroidissement ; C) cristallisation de la solution en système ouvert : les courbes bleu claire, jaune et violette représentent les différentes séquences de cristallisation observées au cours du cycle 1 pour chaque type de résultat. La température de cristallisation des phases est basée sur nos données expérimentales sur les solutions en système clos et ouvert et sur les échantillons de calcaires.

cours de l'évaporation, la solution saturée située dans les macropores va être absorbée via les micropores, où elle va se concentrer et atteindre une sursaturation élevée ; la cristallisation prend alors place dans les plus petits pores (Rodriguez-Navarro et Doehne, 1999). Dans le cas de SMAX, les cristaux de sels peuvent se former dans les pores de toute taille. D'après les travaux d'Angeli *et al.* (2007), les sels obstruent partiellement les entrées de pores ; ils re-

couvrent les parois des grains de calcite. Dans le cas des pierres SAV, les micropores jouent le rôle de connecteur entre les macropores inter et intra-granulaire (Roels *et al.*, 2001 ; Derluyn, 2012 ; Derluyn *et al.*, 2014). En raison de l'emprisonnement de l'air et de la faible absorption des échantillons, les macropores ne sont pas remplis (Derluyn *et al.*, 2014) ; les micropores sont donc principalement saturés. Les pierres comportant un grand nombre de micropores (*i.e.* pierres SAV) sont donc plus sensibles à l'action des sels que celles ayant une plus grande proportion de macropores (*i.e.* calcaire SMAX ; Schaffer, 1932 ; Fitzner et Snethlage, 1982 ; Zehnder et Arnold, 1989 ; Ruedrich et Siegesmund, 2007).

L'absence de cristallisation de SS7 durant le refroidissement dans les deux types de roches est contradictoire avec les études récentes (*i.e.* Hamilton *et al.*, 2008 ; Hamilton et Hall, 2008 ; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008 ; Pel *et al.*, 2010 ; Saidov *et al.*, 2012 ; Saidov, 2012 ; Derluyn, 2012 ; Derluyn *et al.*, 2014). Le protocole utilisé dans cette étude est pourtant proche de celui publié par Pel *et al.* (2010) et Saidov *et al.* (2012) ; la différence principale est le confinement de l'échantillon. Dans leurs études (Pel *et al.*, 2010 ; Saidov *et al.*, 2012), l'échantillon est scellé dans un support en téflon afin d'éviter l'évaporation. Nos échantillons sont soumis directement à l'évaporation après imbibition. Ils sont ainsi plus exposés aux perturbations extérieures (comme les oscillations de l'HR entre 10 et 55 % durant les cycles, la ventilation de l'enceinte climatique,...) qui peuvent agir sur l'apparition des séquences de cristallisation au cours des cycles de refroidissement/chauffage.

Suivi thermique associé aux suivis acoustique et électrique lors des changements de phases sur des pierres calcaires préalablement saturées par des solutions salines

Une première démarche expérimentale réalisée au CSIRO, combinant le suivi de température aux suivis électrique et acoustique a été entrepris sur des échantillons de calcaire SMAX. Cette démarche consistait à réaliser des cycles de refroidissement/chauffage sous un environnement contrôlé sur des calcaires préalablement saturés avec une solution de sulfate de sodium. Le couplage de ces méthodes de suivi a permis :

- d'identifier et caractériser la phase cristalline formée grâce au suivi de température ;
- d'enregistrer les changements des propriétés physiques (*i.e.* acoustiques et électriques) du milieu poreux liés à cette transition de phase.

Deux approches expérimentales ont été utilisées dans cette première étude afin d'observer l'influence de la cristallisation de phase hydratée sur les propriétés intrinsèques de la roche. Ainsi lorsqu'un échantillon imbibé de solution saline est soumis, après 1,5 h à +40 °C, à un refroidissement, une phase hydratée cristallise dans son milieu poreux (uniquement au cours du premier cycle). La signature thermique de cette cristallisation indique la formation de SS10. Cette cristallisation entraîne une augmentation brutale des vitesses des ondes P et S ainsi que de la résistivité électrique. Ces changements des propriétés intrinsèques du matériau suggèrent un effet de remplissage des pores par SS10. À la fin de l'expérience, l'échantillon apparaît relativement fragilisé et quelques efflorescences sont observées sur sa surface. À l'inverse, lorsqu'un

échantillon saturé de solution saline est maintenu pendant 15h à +40 °C, et soumis ensuite à des cycles de refroidissement/chauffage, aucune cristallisation n'apparaît au sein du milieu poreux (*i.e.* absence de signature thermique et de changements des propriétés physiques liés à une potentielle cristallisation d'hydrate). Comme pour l'étude sur les solutions en système ouvert, la solution au sein du réseau poreux de la pierre a atteint une solubilité maximale en restant à +40 °C pendant 15h. Ceci a donc permis la précipitation directe de la phase anhydre (thénardite). Toutefois, cette cristallisation ne provoque pas de changements perceptibles des vitesses ou de la résistivité électrique. L'échantillon ne présente pas de dommage à la fin de l'expérience ; seules quelques traces d'efflorescences sont visibles en surface. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Shahidzadeh et Desarnaud (2012) et Desarnaud *et al.* (2013a) où des cycles de (re)cristallisation/dissolution ont été réalisés sur des grès dans un système soumis à l'évaporation, à température constante. Ces travaux suggèrent qu'une solution homogène de sulfate de sodium peut atteindre de forte concentration au cours de l'évaporation entraînant directement la précipitation de la thénardite. Cette séquence de cristallisation ne provoque pas de dommages considérables dans les échantillons de grès, à l'inverse de SS10. Ceci a également été observé sur des calcaires dans les travaux d'Angeli *et al.* (2010).

De plus, une corrélation inverse entre le suivi de température et le suivi de vitesses/résistivité électrique au cours des cycles de refroidissement/chauffage a été constatée. Cette anti-corrélation peut être associée aux processus de contraction/dilatation thermique des minéraux présents dans le calcaire, et plus particulièrement à l'expansion/contraction thermique anisotrope de la calcite (Lion *et al.*, 2005 ; Yavuz *et al.*, 2010), qui est le constituant majeur de SMAX (à 89%). La répétition des cycles de température pourrait également conduire à une fatigue thermique se traduisant par une différence d'expansion thermique entre les minéraux constituant le matériau (Gómez-Heras *et al.*, 2006) et induisant ainsi un endommagement.

Une étude couplée entre le suivi thermique et acoustique "en continu" sur des échantillons de calcaire SMAX et SAV a également été réalisée. Les résultats préliminaires obtenus sont cohérents avec ceux obtenus en Australie. Les paramètres acoustiques (énergie des signaux, fréquence d'amplitude maximale) semblent être sensibles aux processus de cristallisation dans les pierres SMAX et SAV, et plus particulièrement la fréquence d'amplitude maximale (f_{max}). Une chute brutale des f_{max} se produit au moment de la cristallisation de SS10. Quant à l'énergie des signaux, elle est principalement perturbée dans SMAX. Les paramètres acoustiques (vitesse, temps d'arrivée des ondes, énergie, *etc.*) varient suivant le type de roche étudiée (Benavente *et al.*, 2006). Le temps de première arrivée de l'onde P permet d'observer des changements au sein du matériau. On a observé une nette diminution de ce temps lorsque la cristallisation de SS10 se produit, suggérant une phase de remplissage des pores. La vitesse de l'onde, qui est directement liée au temps de la première arrivée, est généralement le paramètre acoustique le plus utilisé que ce soit dans la caractérisation pétrographique ou dans l'étude du degré d'altération des matériaux (Benavente *et al.*, 2006, 2007 ; Cardell *et al.*, 2008 ; Martinez-Martinez *et*

al., 2011 ; Liu *et al.*, 2011 ; Barbera *et al.*, 2012). Elle est généralement un bon indicateur pour la caractérisation texturale ainsi que l'endommagement des matériaux (*e.g.* fissuration).

De nombreux travaux expérimentaux et numériques (Birch, 1960 ; Sayers et Kachanov, 1995 ; Schubnel, 2002 ; Schubnel *et al.*, 2003 ; Sarout, 2006 ; Eslami, 2010) ont permis de mettre en évidence l'influence de la fissuration sur le comportement élastique des matériaux. L'effet de la fissuration se traduit par (Schubnel, 2002) :

- une diminution des vitesses de propagation des ondes élastiques,
- une augmentation de la dispersion,
- une augmentation de l'atténuation.

Grâce à l'étude des variations des paramètres élastiques et par l'intermédiaire d'un modèle de comportement mécanique pour un matériau fissuré, une estimation quantitative de la densité de fissuration au cours des expériences peut être effectuée (Sayers et Kachanov, 1995 ; Eslami, 2010). En mesurant l'évolution de plusieurs vitesses indépendantes (ondes P et S) sur des matériaux sous chargement, le phénomène d'anisotropie des vitesses des ondes acoustiques a été observé (Schubnel et Guéguen, 2003 ; Sarout, 2006 ; Sarout *et al.*, 2007). La variation des vitesses des ondes est alors dans ce cas accompagnée d'une anisotropie des vitesses montrant l'anisotropie induite par la fissuration. La calcite, constituant essentiel de nos échantillons, est très sensible à la température ; son expansion thermique anisotrope peut engendrer une anisotropie de vitesse, et aussi de fissuration avec des cycles répétitifs.

Dans notre cas, la fissuration peut être induite par les pressions de cristallisation issues de la croissance cristalline des sels hydratés présents dans le milieu poreux (Correns, 1949). Elle peut aussi être le résultat d'une fatigue thermique liée à la répétition des cycles de température. Ces différents processus d'endommagements peuvent être enregistrés à l'aide des mesures des vitesses des ondes élastiques. Au cours de cette étude préliminaire, aucune augmentation générale perspective des temps d'arrivée n'a été détectée (hormis celle liée à l'effet de dilatation thermique à chaque cycle) dû à un potentiel endommagement du matériau. Ceci est peut-être dû au fait que l'expérience n'a pas duré suffisamment longtemps.

Les variations des paramètres acoustiques présentent une anti corrélation avec les variations de température liées aux cycles imposés ; ceci est dû aux phénomènes de contraction/dilatation thermiques des minéraux constituant le matériau. Cependant, les cycles de température ont également un effet sur les transducteurs et plus particulièrement sur les paramètres acoustiques des capteurs tels que l'amplitude du signal et l'amplitude du spectre en fréquence de résonance ; ces amplitudes décroissent avec l'augmentation de la température (FIGURE 3.22). Samulionis *et al.* (2007) et Kobayashi *et al.* (2009) ont aussi constaté ces phénomènes sur différents types de céramique composant des transducteurs. Toutefois, la température a très peu d'effet sur les temps d'arrivée des ondes élastiques mesurées sur les capteurs, et donc sur les vitesses.

Ainsi la combinaison des suivis acoustiques/électriques avec le suivi de température dans les pierres montre que les processus d'endommagements peuvent être enregistrés au travers de variations des propriétés intrinsèques du milieu poreux dues à la cristallisation des sels. En effet, on a pu observer des variations de vitesses d'ondes élastiques clairement associées à la cristallisation de SS10 ; de même, la résistivité électrique semble être très sensible à la formation de cette phase. On a pu également observer des signatures acoustiques caractéristiques des variations des temps d'arrivée, des variations de l'amplitude du signal. Ces variations sont explicitement associées aux processus de cristallisation de SS10.

Conclusion générale et perspectives

En raison des nombreuses phases que contient le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, le rôle des sulfates de sodium reste encore mal compris dans l'endommagement des pierres, et plus particulièrement la relation entre les deux hydrates : l'heptahydrate et la mirabilite. L'objectif de ce présent travail était d'améliorer la compréhension des processus de cristallisation et de dissolution des sulfates de sodium dans le système $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ à partir de solutions salines et de pierres calcaires, et en particulier estimer le rôle de SS7 dans l'altération des pierres du patrimoine bâti. Pour ce faire, il a donc été nécessaire de mettre au point une méthode d'identification indirecte pour contrôler ces différentes phases. Comme la cristallisation des hydrates de sulfate de sodium est un processus exothermique, le suivi de température a donc été utilisé afin d'étudier et de caractériser les signatures thermiques associées à la formation de ces phases. La cristallisation des sulfates de sodium est induite soit par le refroidissement d'une solution saturée, soit par la sursaturation obtenue par évaporation.

Le suivi thermique, méthode simple et économique, a été utilisé pour identifier les signatures thermiques correspondantes à chaque hydrate de sulfate de sodium. D'autres techniques telles que les suivis acoustique et électrique ont été couplées au suivi thermique dans le but d'enregistrer les effets associés aux transitions de phases à l'intérieur des matériaux poreux. Cette thèse a été divisée en deux études portant sur :

- l'identification des signatures thermiques des hydrates par le suivi thermique ;
- les effets des processus de cristallisation/dissolution de ces hydrates sur le réseau poreux des calcaires.

Suivi des transitions de phases à partir de solutions salines par spectroscopie IRTF

L'étude préliminaire par spectroscopie IRTF-ATR (chapitre 4) a permis de caractériser des changements au cours de l'évolution d'échantillons de Na_2SO_4 (solution + cristaux) soumis à des conditions d'évaporation. Ces changements sont liés à la croissance des cristaux de sel présents dans la solution ainsi qu'à leur déshydratation. Les résultats préliminaires sur les deux solutions de concentrations différentes (28 et 30 wt % de Na_2SO_4) montrent une transformation progressive du sel hydraté en phase anhydre. Au delà de ce résultat, il n'a pas été possible d'obtenir les spectres caractéristiques des différents sulfates de sodium.

Suivi thermique des transitions de phases à partir de solutions salines

Le suivi thermique de solutions salines soumises à des cycles de refroidissement/chauffage en système clos et ouvert (chapitre 4) a permis de mettre en évidence les deux signatures thermiques de cristallisation de l'heptahydrate et de la mirabilite. Ces résultats ont été supportés, pour le système clos, par des données de DSC cohérentes avec les études précédentes d'Espinosa-Marzal et Scherer (2008). Ce travail a permis également de montrer deux modes de formation de la mirabilite :

- soit directement à partir de la solution saline,
- soit à partir d'une réaction d'hydratation de l'heptahydrate.

Cette différence de processus de cristallisation de la mirabilite s'observe dans la signature thermique; en particulier au niveau de l'intensité de la chaleur produite qui est plus élevée lorsque la mirabilite cristallise à partir d'une solution. Ainsi les résultats obtenus sont cohérents avec les travaux antérieurs (Loewel, 1850; De Coppet, 1901; Hartley *et al.*, 1908; Espinosa-Marzal et Scherer, 2008; Hamilton et Hall, 2008; Derluyn *et al.*, 2011; Saidov, 2012). Ces travaux montrent que la mirabilite cristallise parfois à partir d'une solution saline sursaturée; le premier solide à apparaître lors du refroidissement ou de l'évaporation de la solution est cependant bien l'heptahydrate.

Le suivi de température nous a aussi permis d'observer les processus de dissolution liés à la disparition de phases apparues au cours de l'expérience. Ces signatures endothermiques ainsi que leurs températures d'occurrence sont des indicateurs précieux permettant d'identifier et/ou confirmer la nature des phases à disparaître, et de fait des phases cristallisées précédemment.

Suivi thermique des transitions de phases sur des pierres calcaires

Dans ces expériences, seules les cristallisations de la mirabilite et de la glace ont été observées à l'intérieur du réseau poreux des pierres SMAX et SAV. Dans aucune des expériences réalisées nous ne sommes parvenus à observer l'heptahydrate (*i.e.* en système ouvert et pseudo clos). Nos résultats diffèrent fortement de ceux publiés par Espinosa-Marzal et Scherer (2008), Hamilton *et al.* (2008) et Pel et Saidov (2013) qui démontrent l'apparition de l'heptahydrate dans des matériaux poreux saturés en sulfate de sodium soumis à des refroidissements en système confiné. La raison principale de cette contradiction avec les études récentes est le protocole expérimental utilisé au cours de notre travail. Nos échantillons sont soumis aux perturbations extérieures qui peuvent influencer les séquences de cristallisation.

Suivi thermique associé aux suivis acoustique et électrique lors des changements de phases sur des pierres calcaires

Cette étude a permis d'observer indirectement l'évolution de la structure poreuse des pierres calcaires SMAX et SAV au cours des processus de cristallisation/dissolution des sels au sein de leur milieu poreux. En effet, des changements dans l'énergie et la fréquence maximale des signaux des ondes P ont été enregistrés durant les cycles de température. Ces changements ont pu être associés à la signature exothermique de la cristallisation de la mirabilite.

L'étude réalisée au CSIRO, sur les pierres SMAX, a permis d'aborder le sujet de l'endommagement au cours de cycles de température. En effet, dans le cas où la mirabilite cristallise, de fortes variations de vitesses P et S, et de résistivité électrique ont été constatées. Lorsque ce système évolue jusqu'à atteindre un système presque anhydre, les vitesses des ondes P et S varient montrant un endommagement au cours du temps. Quand la mirabilite n'apparaît pas et que le système évolue directement vers la thénardite, le système reste constant tout au long de l'expérience; et on n'observe aucun signe d'endommagement à la fin de l'expérience

suggérant le caractère "inoffensif" de la thénardite.

Les différents développements expérimentaux mis en oeuvre au cours de cette thèse ont permis d'identifier et de caractériser les signatures thermiques associées aux différentes phases hydratées de sulfates de sodium, pour ainsi observer leur impact sur le milieu poreux des pierres. La mirabilite a cristallisé à l'intérieur des pierres et cette phase peut induire des endommagements beaucoup plus importants que la thénardite.

Perspectives

La poursuite de ce travail sera l'analyse des données de suivi continu en particulier des signaux acoustiques par une estimation des vitesses des ondes P et de leur évolution au cours des cycles, ainsi que des atténuations à partir de l'analyse des premières arrivées. Une analyse précise du contenu fréquentiel/temporel sur toute la durée d'un pic de cristallisation et/ou dissolution permettrait de mieux comprendre l'identification des différentes phases de sulfate de sodium. En combinant l'étude des vitesses d'ondes P et S, ceci nous permettrait d'estimer des modules élastiques dynamiques pour ainsi quantifier précisément les phénomènes d'endommagement associés à la cristallisation de sels. Des changements minimes dans le matériau poreux peuvent ne pas avoir d'influence directe sur les temps d'arrivée des ondes directes. Cependant, ils pourraient être détectables en analysant la "coda" (*i.e.* les dernières arrivées des ondes; Larose et al., 2006; Grêt et al., 2006). Ainsi, l'étude de la "coda" et des déphasages qui s'y produisent, pourrait permettre de mieux comprendre l'effet des cristallisations des sels et celui de la fatigue thermique dû aux sollicitations cycliques sur les échantillons poreux.

D'autres expériences doivent être menées pour tenter de faire cristalliser l'heptahydrate à l'intérieur du réseau poreux des matériaux. Cette étape est essentielle pour estimer le rôle de SS7 dans les processus d'altération des pierres par les sulfates de sodium. Ces expériences consisteraient à mettre en place un système totalement confiné ainsi que des cycles de température favorable à la cristallisation de l'heptahydrate. Il serait également intéressant de réaliser des tests de vieillissement accéléré, selon la norme 12370 (1999), sous des conditions favorables à la cristallisation de SS10 et/ou SS7, afin d'étudier le rôle des différents hydrates de sulfates de sodium dans l'altération des pierres par ces sels.

Par la suite, il serait également intéressant de confronter nos résultats d'expériences analogues (aux conditions *in situ*) à des résultats de simulations numériques des phénomènes de cristallisation/dissolution au sein d'un matériau poreux. La modélisation de la fatigue thermique, à partir des mesures de température à la surface et au milieu de l'échantillon, permettrait de connaître le comportement du matériaux ainsi que celui des sels présents au sein de celui-ci, lorsqu'il est soumis à des cycles de température. Le suivi de la concentration de la solution présente dans l'échantillon en fonction des sollicitations thermiques permettrait de proposer un modèle thermodynamique décrivant la cristallisation des différentes phases des

sulfates de sodium. Ce modèle pourrait être combiné au modèle de Pitzer (Steiger et Asmussen, 2008) pour prédire l'effet d'endommagement (*i.e.* pression de cristallisation) de ces différentes phases. La modélisation numérique des divers paramètres physiques (par exemple la résistivité électrique, les propriétés élastiques) au cours des cycles de température – en connaissant les propriétés thermodynamiques des solutions salines utilisées – permettrait d'évaluer et prédire le rôle de chacune des phases hydratées des sulfates de sodium dans l'endommagement des pierres par ces sels.

Des études complémentaires sur d'autres types de sels, intervenant dans l'endommagement des pierres, seraient intéressantes dans le but d'appliquer nos expériences réalisées en laboratoire et les futurs modèles numériques directement *in situ* sur les monuments.

Bibliographie

Bibliographie

- N. Alcantar, J. Israelachvili, and J. Boles. Forces and ionic transport between mica surfaces : Implications for pressure solution. *Geochimica et Cosmochimica acta*, 67(7) :1289–1304, 2003.
- V. Amirthalingam, M. Karkhanavala, and U. Rao. Topotaxial phase change in Na_2SO_4 . *Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 33(3) :522–522, 1977.
- M. Angeli. *Etude multiéchelle de la dégradation des roches par la cristallisation de sels dans les réseaux poreux*. PhD thesis, Cergy-Pontoise, 2007.
- M. Angeli, D. Benavente, J.-P. Bigas, B. Menéndez, R. Hébert, and C. David. Modification of the porous network by salt crystallization in experimentally weathered sedimentary stones. *Materials and Structures*, 41(6) :1091–1108, 2008.
- M. Angeli, R. Hébert, B. Menéndez, C. David, and J.-P. Bigas. Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulphate. *Engineering Geology*, 115(3) :193–199, 2010.
- A. Arnold and K. Zehnder. Salt weathering on monuments. In *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin : the influence of coastal environment and salt spray on limestone and marble. Proceedings of the 1st International Symposium, Bari, 7-10 June 1989= La conservazione dei monumenti nel bacino Mediterraneo : Influenza dell ambiente costiero e dello spray marino sulla pietra calcarea e sul marmo. Atti del 1 Simposio internazionale, Bari, 7-10 giugno 1989*, pages 31–58. Grafo Edizioni, 1990.
- G. Asch. *Les capteurs en instrumentation industrielle-7ème édition*. Dunod, 2010.
- F. Auger. World limestone decay under marine spray conditions. In *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin : the influence of coastal environment and salt spray on limestone and marble. Proceedings of the 1st International Symposium, Bari, 7-10 June 1989= La conservazione dei monumenti nel bacino Mediterraneo : Influenza dell ambiente costiero e dello spray marino sulla pietra calcarea e sul marmo. Atti del 1 Simposio internazionale, Bari, 7-10 giugno 1989*, pages 65–69. Grafo Edizioni, 1990.

- P. Ausset, R. Lefèvre, J. Philippon, and C. Venet. Présence constante de cendres volantes industrielles dans les croûtes noires d'altération superficielle de monuments français en calcaire compact. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2. Sciences de la terre et des planètes*, 318(4) :493–499, 1994.
- G. Barbera, G. Barone, P. Mazzoleni, and A. Scandurra. Laboratory measurement of ultrasound velocity during accelerated aging tests : Implication for the determination of limestone durability. *Construction and Building Materials*, 36 :977–983, 2012.
- P. Beaumont. Salt weathering on the margin of the great kavir, iran. *Geological Society of America Bulletin*, 79(11) :1683–1684, 1968.
- G. F. Becker and A. L. Day. Note on the linear force of growing crystals. *The Journal of Geology*, 24(4) :313–333, 1916.
- D. A. L. Becker G. F. The linear force of growing crystals. In *In Poceedings of the washington academy of sciences*, volume 7, pages 283–288, 1905.
- A. Behlen, M. Steiger, and W. Dannecker. Quantification of the salt input by wet and dry deposition on a vertical masonry. In *Paper presented at the fourth international symposium on the conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Technical Chamber of Greece, Rhodes and Athens*, pages 237–246, 1997.
- D. Benavente, M. Garcia del Cura, R. Fort, and S. Ordóñez. Thermodynamic modelling of changes induced by salt pressure crystallisation in porous media of stone. *Journal of Crystal growth*, 204(1) :168–178, 1999.
- D. Benavente, M. Garcia del Cura, R. Fort, and S. Ordóñez. Durability estimation of porous building stones from pore structure and strength. *Engineering Geology*, 74(1) :113–127, 2004.
- D. Benavente, J. Martinez-Martinez, P. Jáuregui, M. Rodriguez, and M. del Cura. Assessment of the strength of building rocks using signal processing procedures. *Construction and Building Materials*, 20(8) :562–568, 2006.
- D. Benavente, N. Cueto, J. Martinez-Martinez, M. G. Del Cura, and J. Canaveras. The influence of petrophysical properties on the salt weathering of porous building rocks. *Environmental Geology*, 52(2) :215–224, 2007.
- D. Benavente, P. Brimblecombe, and C. Grossi. Salt weathering and climate change. *New trends in analytical, environmental and cultural heritage chemistry, Transworld Research Network, Kerala, India*, pages 277–286, 2008a.
- D. Benavente, G. Cultrone, and M. Gomez-Heras. The combined influence of mineralogical, hygric and thermal properties on the durability of porous building stones. *European Journal of Mineralogy*, 20(4) :673–685, 2008b.

- D. Benavente, S. Sanchez-Moral, A. Fernandez-Cortes, J. Cañaveras, J. Elez, and C. Sáiz-Jiménez. Salt damage and microclimate in the postumius tomb, roman necropolis of carmona, spain. *Environmental Earth Sciences*, 63(7-8) :1529–1543, 2011.
- J.-P. Bigas, G. Martinet, A.-C. PERROT, et al. *Pierre et patrimoine : Connaissance et conservation*. Actes sud, 2009.
- F. Birch. The velocity of compressional waves in rocks to 10 kilobars : 1. *Journal of Geophysical Research*, 65(4) :1083–1102, 1960.
- G. Biscontin, V. Fassina, P. Maravelaki, and E. Zendri. di venezia, italy**) scholarship holder of the state scholarships foundation of greece, greece. *Materials Issues in Art and Archaeology*, 2 :253, 1991.
- S. M. Bobade, P. Gopalan, and A. Kulkarni. Phase transition in Na_2SO_4 : All five polymorphic transformations in dsc. *Ionics*, 15(3) :353–355, 2009.
- J. Bohm. The history of crystal growth. *Acta Physica Hungarica*, 57(3-4) :161–178, 1985.
- E. Borrelli. Conservation of architectural heritage, historic structures and materials-salts. *Roma : ICCROM*, 1999.
- W. Bosworth. Strain-induced preferential dissolution of halite. *Tectonophysics*, 78(1) :509–525, 1981.
- H. Brand. Thermoelastic properties of salt hydrates and implications for geological structures. 2009.
- G. Brodale and W. Giaque. The heat of hydration of sodium sulfate. low temperature heat capacity and entropy of sodium sulfate decahydrate1. *Journal of the American Chemical Society*, 80(9) :2042–2044, 1958.
- G. Brodale and W. Giaque. Relation of crystalline forms i, iii, iv, and v of anhydrous sodium sulfate as determined by the third law of thermodynamics. *The Journal of Physical Chemistry*, 76(5) :737–743, 1972.
- M. Buil. Thermodynamic and experimental study of the crystallization pressure of water-soluble salts. In *Werkstoffwissenschaften und bausanierung. Berichtsband des internationalen kolloquiums. Esslingen, 6-8 sept. 1983. Materials science and restoration. Proceedings of the international conference. Esslingen, 6-8 sept. 1983*, pages 373–377. Lack und chemie, 1983.
- F. Buzek and J. Srámek. Sulfur isotopes in the study of stone monument conservation. *Studies in conservation*, 30(4) :171–176, 1985.
- D. Camuffo. The influence of run-off on weathering of monuments. *Atmospheric Environment (1967)*, 18(10) :2273–2275, 1984.

- D. Camuffo. *Microclimate for cultural heritage*. Elsevier, 1998.
- D. Camuffo, M. Del Monte, C. Sabbioni, and O. Vittori. Wetting, deterioration and visual features of stone surfaces in an urban area. *Atmospheric Environment (1967)*, 16(9) :2253–2259, 1982.
- D. Camuffo, M. Del Monte, and C. Sabbioni. Origin and growth mechanisms of the sulfated crusts on urban limestone. *Water, Air, and Soil Pollution*, 19(4) :351–359, 1983.
- C. Cardell, F. Delalieux, K. Roumpopoulos, A. Moropoulou, F. Auger, and R. Van Grieken. Salt-induced decay in calcareous stone monuments and buildings in a marine environment in sw france. *Construction and building materials*, 17(3) :165–179, 2003.
- C. Cardell, D. Benavente, and J. Rodríguez-Gordillo. Weathering of limestone building material by mixed sulfate solutions. characterization of stone microstructure, reaction products and decay forms. *Materials characterization*, 59(10) :1371–1385, 2008.
- R. S. Carmichael. *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals*. CRC press, 1989.
- A. Chabas, D. Jeannette, and R. Lefevre. Crystallization and dissolution of airborne sea-salts on weathered marble in a coastal environment at delos (cyclades–greece). *Atmospheric environment*, 34(2) :219–224, 2000.
- A. E. Charola. Salts in the deterioration of porous materials : an overview. *Journal of the American Institute for Conservation*, pages 327–343, 2000.
- A. E. Charola and J. Weber. The hydration-dehydration mechanism of sodium sulphate. In *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone : held in Lisbon, Portugal, 15-18 June 1992*, pages 581–590. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1992.
- S. Chatterji and A. Jensen. Efflorescence and breakdown of building materials. *Nordic concrete research*, (8) :56–61, 1989.
- S. Chatterji and N. Thaulow. Unambiguous demonstration of destructive crystal growth pressure. *Cement and concrete research*, 27(6) :811–816, 1997.
- J. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys, Part 1, Equilibrium and General Kinetic Theory*, volume 542. Pergamon press Oxford, 1975.
- C. Clauser and E. Huenges. Thermal conductivity of rocks and minerals. *AGU reference shelf*, 3 :105–126, 1995.

- E. Colas. *Impact de l'humidité et des solutions salines sur le comportement dimensionnel de grès du Buntsandstein : contribution à la sélection de faciès de restauration*. PhD thesis, Reims, 2011.
- R. Cooke. Salt weathering in deserts. *Proceedings of the Geologists' Association*, 92(1) :1–16, 1981.
- R. Cooke and I. Smalley. Salt weathering in deserts. 1968.
- C. Correns. *Über die Erklärung der sogenannten Kristallisationskraft*. De Gruyter, 1926.
- C. Correns and W. Steinborn. Experiments for measuring and explaining the so-called crystallization strength. *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 101(1/2) :117–133, 1939.
- C. W. Correns. Growth and dissolution of crystals under linear pressure. *Discussions of the Faraday society*, 5 :267–271, 1949.
- O. Coussy. Deformation and stress from in-pore drying-induced crystallization of salt. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 54(8) :1517–1547, 2006.
- J.-F. Couvreur and J.-F. Thimus. The properties of coupling agents in improving ultrasonic transmission. In *International journal of rock mechanics and mining sciences & geomechanics abstracts*, volume 33, pages 417–424. Elsevier, 1996.
- C. David, B. Menéndez, and J. Mengus. X-ray imaging of water motion during capillary imbibition : Geometry and kinetics of water front in intact and damaged porous rocks. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 116(B3), 2011.
- L. De Coppet. On the action of low temperatures on the so-called supersaturated solutions of sodic sulfate. *The Chemical News and Journal of Physical Science*, 25 :135–137, 1872.
- L. De Coppet. Sur l'heptahydrate de sulfate de sodium. *Bulletin de la Societe Vaudoise des Sciences Naturelles*, 37 :141, 1901.
- H. De Thury. Sur la procédé proposé par m. brard pour reconnaître immédiatement que ne peuvent pas résister ala gelée, et que lon désigne ordinairement par les noms de pierres gelives ou pierres gelisses. In *Annales de Chimie et de Physique*, volume 38, pages 160–192, 1828.
- H. Derluyn. *Salt transport and crystallization in porous limestone : neutron-X-ray imaging and poromechanical modeling*. PhD thesis, ETH, 2012.
- H. Derluyn, T. A. Saidov, R. M. Espinosa-Marzal, L. Pel, and G. W. Scherer. Sodium sulfate heptahydrate i : The growth of single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 329(1) :44–51, 2011.

- H. Derluyn, J. Dewanckele, M. N. Boone, V. Cnudde, D. Derome, and J. Carmeliet. Crystallization of hydrated and anhydrous salts in porous limestone resolved by synchrotron x-ray microtomography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 324 :102–112, 2014.
- J. Desarnaud. *Mécanisme de croissance et dissolution de cristaux de KCl sous charge : Apport dans la connaissance des mécanismes d’altération des pierres par les sels*. PhD thesis, Université Paul Cézanne-Aix-Marseille III, 2009.
- J. Desarnaud, F. Bertrand, and N. Shahidzadeh-Bonn. Impact of the kinetics of salt crystallization on stone damage during rewetting/drying and humidity cycling. *Journal of Applied Mechanics*, 80(2) :020911, 2013a.
- J. Desarnaud, O. Grauby, P. Bromblet, J.-M. Vallet, and A. Baronnet. Growth and dissolution of crystal under load : new experimental results on kcl. *Crystal Growth & Design*, 13(3) : 1067–1074, 2013b.
- J. Desarnaud, H. Derluyn, J. Carmeliet, D. Bonn, and N. Shahidzadeh. Metastability limit for the nucleation of nacl crystals in confinement. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(5) :890–895, 2014.
- D. Dessandier. *Etude du milieu poreux et des propriétés de transfert des fluides du tuffeau blanc de Touraine. Application à la durabilité des pierres en œuvres*. PhD thesis, 1995.
- D. Dessandier. Guide méthodologique de sélection des pierres des monuments en termes de durabilité et compatibilité. *BRGM/RP-50137.FR*, page 76, 2000.
- E. Doehne. In situ dynamics of sodium sulfate hydration and dehydration in stone pores : Observations at high magnification using the environmental scanning electron microscope. *The conservation of monuments in the Mediterranean Basin. Venice*, pages 143–150, 1994.
- E. Doehne. Salt weathering : a selective review. *Geological society, London, special publications*, 205(1) :51–64, 2002.
- F. A. Dullien. *Porous media : fluid transport and pore structure*. Academic press, 1991.
- W. Duttlinger and D. Knöfel. Salzkristallisation und salzschadensmechanismen. *Jahresbericht SteinzerfallSteinkonservierung*, pages 197–213, 1991.
- D. Dysthe, F. Renard, F. Porcheron, and B. Rousseau. Fluid in mineral interfacesmolecular simulations of structure and diffusion. *Geophysical Research Letters*, 29(7) :13–1, 2002.
- H. Eloukabi, N. Sghaier, S. Ben Nasrallah, and M. Prat. Experimental study of the effect of sodium chloride on drying of porous media : The crusty–patchy efflorescence transition. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 56(1) :80–93, 2013.

- EN-12370. Natural stone test methods. determination of resistance to salt crystallization. 1999-03, 1999.
- EN-13755. Natural stone test methods – determination of water absorption at atmospheric pressure. 2003-04, 2003.
- EN-1925. Natural stone test methods. determination of water absorption coefficient by capillarity. 1999-03, 1999.
- EN-1936. Natural stone test methods. determination of real density and apparent density and of total and open porosity. 1999-03, 1999.
- E. Eriksson. The yearly circulation of chloride and sulfur in nature ; meteorological, geochemical and pedological implications. part ii1. *Tellus*, 12(1) :63–109, 1960.
- J. Eslami. *Étude de l'endommagement à court et long terme d'une roche poreuse*. PhD thesis, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2010.
- R. Espinosa, L. Franke, and G. Deckelmann. Model for the mechanical stress due to the salt crystallization in porous materials. *Construction and Building Materials*, 22(7) :1350–1367, 2008.
- R. M. Espinosa-Marzal and G. W. Scherer. Crystallization of sodium sulfate salts in limestone. *Environmental Geology*, 56(3-4) :605–621, 2008.
- M. Essendoubi. *Identification et typage par (micro) spectroscopie IRTF des levures du genre Candida d'origine clinique*. PhD thesis, Reims, 2007.
- D. Everett. The thermodynamics of frost damage to porous solids. *Transactions of the Faraday Society*, 57 :1541–1551, 1961.
- V. Fassina. Environmental pollution in relation to stone decay. *Durability of building materials*, 5(3-4) :317–358, 1988.
- V. Fassina. Neoformation decay products on the monuments surface due to marine spray and polluted atmosphere in relation to indoor and outdoor climate. In *EC research workshop : origin, mechanisms and effects on degradation of monuments in marine and continental environments*. Tecnomack, pages 37–53, 1996.
- C. Felix. Alterations desquamantes et composés soufres d'origine atmosphérique : cas des gres tendres molassiques de quelques monuments lausannois. In *Ve congrès international sur l'altération et la conservation de la pierre. Actes. Vth international congress on deterioration and conservation of stone. Proceedings, lausanne, 25-27-9, 1985*, pages 391–409. Presses polytechniques romandes, 1985.

- C. Felix and P. Maravelaki. Black crusts with different origins on limestones and sandstones. In *Proceedings 3rd International Colloquium on Materials Science and Restoration, Essling (Germany)*, volume 3, pages 1728–1740, 1992.
- B. Fitzner. Porosity analysis—a method for the characterization of building stones in different weathering states. In *International symposium on the engineering geology of ancient works, monuments and historical sites*, pages 2031–2037, 1990.
- B. Fitzner and R. Snethlage. Einfluss der porenradienverteilung auf das verwitterungsverhalten ausgewählter sandsteine. *Bautenschutz+ bausanierung*, 1982(3) :97–103, 1982.
- R. J. Flatt. Salt damage in porous materials : how high supersaturations are generated. *Journal of crystal growth*, 242(3) :435–454, 2002.
- R. J. Flatt, M. Steiger, and G. W. Scherer. A commented translation of the paper by cw correns and w. steinborn on crystallization pressure. *Environmental geology*, 52(2) :187–203, 2007.
- R. C. Fletcher and E. Merino. Mineral growth in rocks : kinetic-rheological models of replacement, vein formation, and syntectonic crystallization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(21) :3733–3748, 2001.
- G. Fronteau. *Comportements télogénétiques des principaux calcaires de Champagne-Ardenne en relation avec leur faciès de dépôt et leur séquençage diagénétique*. PhD thesis, 2000.
- W. Gans. Thermodynamic stability of sodium sulfate heptahydrate. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 111(1) :39–46, 1978.
- D. E. Garrett. *Sodium Sulfate : Handbook of Deposits, Processing, & Use*. Access Online via Elsevier, 2001.
- N. Gatelier, F. Pellet, and B. Loret. Mechanical damage of an anisotropic porous rock in cyclic triaxial tests. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 39(3) :335–354, 2002.
- K. L. Gauri and G. Holdren. Pollutant effects on stone monuments. *Environmental science & technology*, 15(4) :386–390, 1981.
- K. L. Gauri, A. N. Chowdhury, N. P. Kulshreshtha, and A. R. Punuru. The sulfation of marble and the treatment of gypsum crusts. *Studies in conservation*, 34(4) :201–206, 1989.
- S. Genkinger and A. Putnis. Crystallisation of sodium sulfate : supersaturation and metastable phases. *Environmental geology*, 52(2) :329–337, 2007.
- Y. Géraud. Déformation thermomécanique et porosité des roches granitiques. *Evolution des espaces poreux, doct. Univ., pp., Université de Marseille*, 1991.

- Y. Geraud and P. Gaviglio. Reconstitution du réseau poreux d'un échantillon décomprimé. mise en évidence d'une anisotropie de connectivité. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science*, 331(5) :339–344, 2000.
- H. Glass and W. Madgin. 240. viscosities of aqueous solutions of electrolytes. part i. sodium sulphate solutions over the temperature range 25–40Å°. *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, pages 1124–1128, 1934.
- L. Gmelin. Handbuch der anorganischen chemie, aufl. natrium erg. bd. 3, verlag chemie, 1966.
- M. Gomez-Heras, D. Benavente, M. A. De Buergo, and F. Rafael. Soluble salt minerals from pigeon droppings as potential contributors to the decay of stone based cultural heritage. *European journal of mineralogy*, 16(3) :505–509, 2004.
- M. Gómez-Heras, B. J. Smith, and R. Fort. Surface temperature differences between minerals in crystalline rocks : Implications for granular disaggregation of granites through thermal fatigue. *Geomorphology*, 78(3) :236–249, 2006.
- A. Goudie. Sodium sulphate weathering and the disintegration of mohenjo-daro, pakistan. *Earth Surface Processes*, 2(1) :75–86, 1977.
- A. Goudie and H. A. Viles. *Salt weathering hazards*. Wiley Chichester, 1997.
- L. Greenspan. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 81(1) :89–96, 1977.
- A. Grêt, R. Snieder, and J. Scales. Time-lapse monitoring of rock properties with coda wave interferometry. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 111(B3), 2006.
- P. Griffiths and J. A. De Haset. *Fourier transform infrared spectrometry*, volume 171. John Wiley & Sons, 2007.
- C. Grossi, P. Brimblecombe, B. Menéndez, D. Benavente, and I. Harris. Long term change in salt weathering of stone monuments in north-west france. In *proceedings of the 11th international conference on deterioration and conservation of stone*, Torun, 2008.
- C. Grossi, P. Brimblecombe, B. Menéndez, D. Benavente, I. Harris, and M. Déqué. Climatology of salt transitions and implications for stone weathering. *Science of the Total Environment*, 409(13) :2577–2585, 2011.
- C. M. Grossi, R. Esbert, L. del Rio, M. Montoto, and M. Laurenzi-Tabasso. Acoustic emission monitoring to study sodium sulphate crystallization in monumental porous carbonate stones. *Studies in conservation*, 42(2) :115–125, 1997.
- Y. Gueguen and V. Palciauskas. Introduction à la physique des roches : Hermann (paris), 1992.

- M. E. Gustafsson and L. G. Franzén. Dry deposition and concentration of marine aerosols in a coastal area, sw sweden. *Atmospheric Environment*, 30(6) :977–989, 1996.
- F. Gutiérrez, J. Calaforra, F. Cardona, F. Orti, J. Duran, and P. Garay. Geological and environmental implications of the evaporite karst in spain. *Environmental Geology*, 53(5) : 951–965, 2008.
- C. Hall and A. Hamilton. The heptahydrate of sodium sulfate : Does it have a role in terrestrial and planetary geochemistry ? *Icarus*, 198(1) :277–279, 2008.
- A. Hamilton and C. Hall. Sodium sulfate heptahydrate : a synchrotron energy-dispersive diffraction study of an elusive metastable hydrated salt. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 23(6) :840–844, 2008.
- A. Hamilton, C. Hall, and L. Pel. Sodium sulfate heptahydrate : Direct observation of crystallization in a porous material. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(21) :212002, 2008.
- C. Hammecker. *Importance des transferts d’eau dans la dégradation des pierres en oeuvre*. PhD thesis, 1993.
- H. Hartley, B. M. Jones, and G. A. Hutchinson. Lxxv.âthe spontaneous crystallisation of sodium sulphate solutions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 93 :825–833, 1908.
- Z. Hawass. Saving the monuments of egypt. *Minerva*, 616 :6–11, 1995.
- W. M. Haynes and D. R. Lide. Handbook of chemistry and physics. *National Inst. Standards & Technol*, 2010.
- W. Holser and I. Kaplan. Isotope geochemistry of sedimentary sulfates. *Chemical Geology*, 1 : 93–135, 1966.
- D. Honeyborne and P. Harris. The structure of porous building stone and its relation to weathering behaviour. In *Proceedings of the Tenth Symposium of the Colston Research Society*, volume 10, pages 343–365, 1958.
- ICOMOS. *Illustrated Glossary on Stone Deterioration Patterns : Glossaire Illustré Sur Les Formes D’altération de la Pierre*. ICOMOS, 2008.
- M. P. Jackson. *Salt diapirs of the Great Kavir, central Iran*, volume 177. Geological Society of America, 1990.
- E. Jagoutz. Salt-induced rock fragmentation on mars : The role of salt in the weathering of martian rocks. *Advances in Space Research*, 38(4) :696–700, 2006.

- R. Jean-Michel. *Influence de la structure du milieux poreux carbonate sur les transferts d'eau et les changements de phase eau-glace. Application à la durabilité au gel de roches calcaires de Lorraine*. PhD thesis, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1993.
- D. Jeannette. Modifications superficielles de grès en oeuvre dans des monuments alsaciens. *Science Géologique Bulletin*, 34(1) :37–46, 1981.
- D. Jeannette. Structures de porosité, mécanismes de transfert des solutions et principales altérations des roches des monuments. *La pietra dei monumenti in ambiente fisico e culturale. Atti del*, 2 :49–77, 1997.
- D. Jeannette, R.-A. Lefèvre, and J. Philippon. *La conservation de la pierre monumentale en France*, volume 2. Presses du CNRS, 1992.
- S. Kahraman and M. Alber. Predicting the physico-mechanical properties of rocks from electrical impedance spectroscopy measurements. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 43(4) :543–553, 2006.
- B. Kévin. *Étude des propriétés hydriques et des mécanismes d'altération de pierres calcaires à forte porosité*. PhD thesis, Université d'Orléans, 2007.
- M. Kobayashi, C.-K. Jen, J. F. Bussiere, and K.-T. Wu. High-temperature integrated and flexible ultrasonic transducers for nondestructive testing. *Ndt & E International*, 42(2) : 157–161, 2009.
- A. Korosi and B. M. Fabuss. Viscosities of binary aqueous solutions of sodium chloride, potassium chloride, sodium sulfate, and magnesium sulfate at concentrations and temperatures of interest in desalination processes. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 13(4) :548–552, 1968.
- A. La Iglesia, V. González, V. López-Acevedo, and C. Viedma. Salt crystallization in porous construction materials i estimation of crystallization pressure. *Journal of Crystal Growth*, 177(1) :111–118, 1997.
- E. Larose, J. de Rosny, L. Margerin, D. Anache, P. Gouedard, M. Campillo, and B. van Tiggelen. Observation of multiple scattering of khz vibrations in a concrete structure and application to monitoring weak changes. *Physical Review E*, 73(1) :016609, 2006.
- W. M. Last, F. M. Ginn, et al. Saline systems of the great plains of western canada : an overview of the limnogeology and paleolimnology. *Saline Systems*, 1(1) :10, 2005.
- J. Lavalley. Recherches sur la formation lente des cristaux à la température ordinaire. *Compte Rend. Acad. Sci.(Paris)*, 36 :493–495, 1853.

- R. Lefèvre and P. Ausset. Atmospheric pollution and building materials : stone and glass. *Geological Society, London, Special Publications*, 205(1) :329–345, 2002.
- K. Linnow, A. Zeunert, and M. Steiger. Investigation of sodium sulfate phase transitions in a porous material using humidity-and temperature-controlled x-ray diffraction. *Analytical chemistry*, 78(13) :4683–4689, 2006.
- M. Lion, F. Skoczylas, and B. Ledésert. Effects of heating on the hydraulic and poroelastic properties of bourgogne limestone. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 42(4) :508–520, 2005.
- Z. Liu, Y. Zhang, Q. Jiang, G. Sun, and W. Zhang. In situ continuously monitoring the early age microstructure evolution of cementitious materials using ultrasonic measurement. *Construction and Building Materials*, 25(10) :3998–4005, 2011.
- H. Loewel. Observations sur la sursaturation des dissolutions salines - premier mémoire. *Ann. Chim. Phys*, 29 :62–117, 1850.
- H. Loewel. Observations sur la sursaturation des dissolutions salines - second mémoire. *Ann. Chim. Phys*, 33 :334–390, 1851.
- P. Lopez-Arce and E. Doehne. Kinetics of sodium sulfate efflorescence as observed by humidity cycling with esem. In *Proceed. Int. Conf. on Heritage, Weathering and Conservation*, pages 285–291, 2006.
- P. López-Arce, E. Doehne, J. Greenshields, D. Benavente, and D. Young. Treatment of rising damp and salt decay : The historic masonry buildings of adelaide, south australia. *Materials and structures*, 42(6) :827–848, 2009.
- P. López-Arce, R. Fort, M. Gómez-Heras, E. Pérez-Monserrat, and M. Varas-Muriel. Preservation strategies for avoidance of salt crystallisation in el paular monastery cloister, madrid, spain. *Environmental Earth Sciences*, 63(7-8) :1487–1509, 2011.
- B. Lubelli, R. P. van Hees, and C. J. Groot. The role of sea salts in the occurrence of different damage mechanisms and decay patterns on brick masonry. *Construction and building materials*, 18(2) :119–124, 2004.
- J. R. Macdonald and W. B. Johnson. Fundamentals of impedance spectroscopy. *Impedance Spectroscopy : Theory, Experiment, and Applications, Second Edition*, pages 1–26, 2005.
- M. C. Malin. Salt weathering on mars. *Journal of Geophysical Research*, 79(26) :3888–3894, 1974.
- P. Marliacy, R. Solimando, M. Bouroukba, and L. Schuffenecker. Thermodynamics of crystallization of sodium sulfate decahydrate in H_2O -nacl- Na_2SO_4 : application to $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ -based latent heat storage materials. *Thermochimica acta*, 344(1) :85–94, 2000.

- J. Martínez-Martínez, D. Benavente, and M. García-del Cura. Spatial attenuation : the most sensitive ultrasonic parameter for detecting petrographic features and decay processes in carbonate rocks. *Engineering Geology*, 119(3) :84–95, 2011.
- M. N.-N. Masalehdani, F. Mees, M. Dubois, Y. Coquinot, J.-L. Potdevin, M. Fialin, and M.-M. Blanc-Valleron. Condensate minerals from a burning coal-waste heap in avion, northern france. *The Canadian Mineralogist*, 47(3) :573–591, 2009.
- G. P. Matthews, C. J. Ridgway, and M. C. Spearing. Void space modeling of mercury intrusion hysteresis in sandstone, paper coating, and other porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 171(1) :8–27, 1995.
- J. K. McDonald. *House of eternity : the tomb of Nefertari*. Getty Conservation Institute and J. Paul Getty Museum, 1996.
- D. J. McMahon, P. Sandberg, K. Folliard, and P. Mehta. Deterioration mechanisms of sodium sulfate. In *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone : held in Lisbon, Portugal, 15-18 June 1992*, pages 705–714. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, 1992.
- J. Mertz. *Structures de porosité et propriétés de transport dans les gres. Sciences géologiques, 90*. PhD thesis, PhD Thesis, University Louis Pasteur, Strasbourg, 1991.
- J. Mertz. Altération des matériaux du patrimoine : influence des contaminants et de la nature des substrats. 18 ème journées scientifiques de l’environnement. *Créteil, Hôtel de Département*, 2007.
- F.-D. Miotke and R. von Hodenberg. Salt fretting and chemical weathering in the darwin mountains and the dry valleys, victoria land, antarctica. *Polar Geography*, 7(2) :83–122, 1983.
- G. Montana, L. Randazzo, I. A. Oddo, and M. Valenza. The growth of black crusts on calcareous building stones in palermo (sicily) : a first appraisal of anthropogenic and natural sulphur sources. *Environmental Geology*, 56(2) :367–380, 2008.
- C. Moreau. *Vieillissement naturel en milieu urbain de pierres calcaires hydrofugées : évaluation de la durabilité des traitements et de leur impact sur le nettoyage*. PhD thesis, Reims, 2008.
- J. W. Morse and R. S. Arvidson. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews*, 58(1) :51–84, 2002.
- H. Mortensen. Die salzsprengrung und ihre bedeutung für die regionalklimatische gliederung der wüsten. *Petermanns Mitteilungen aus Justus Perthes geographischer Anstalt*, 79 :130–135, 1933.

- D. Mottershead. Rapid weathering of greenschist by coastal salt spray, east prawle, south devon : a preliminary report. *Proceedings of the Ussher Society*, 5 :347–353, 1983.
- D. Mottershead. Rates and patterns of bedrock denudation by coastal salt spray weathering : A seven-year record. *Earth Surface Processes and Landforms*, 14(5) :383–398, 1989.
- J. W. Mullin. *Crystallization*, volume 4. Butterworth-Heinemann Oxford, 1993.
- A. Muttoni and P. Croset. L’art des structures : Une introduction des structures en architecture». ppur presses polytechniques : 272. 2004.
- A. E. Nielsen and J. M. Toft. Electrolyte crystal growth kinetics. *Journal of Crystal Growth*, 67(2) :278–288, 1984.
- C. Noiriel, F. Renard, M.-L. Doan, and J.-P. Gratier. Intense fracturing and fracture sealing induced by mineral growth in porous rocks. *Chemical Geology*, 269(3) :197–209, 2010.
- A. G. Nord. Refinement of the crystal structure of thenardite, Na_2SO_4 (v). *Acta Chem. Scand*, 27(3), 1973.
- B. Obika, R. Freer-Hewish, and P. Fookes. Soluble salt damage to thin bituminous road and runway surfaces. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 22(1) :59–73, 1989.
- I. D. Oswald, A. Hamilton, C. Hall, W. G. Marshall, T. J. Prior, and C. R. Pulham. In situ characterization of elusive salt hydrates, the crystal structures of the heptahydrate and octahydrate of sodium sulfate. *Journal of the American Chemical Society*, 130(52) : 17795–17800, 2008.
- T. R. Paradise. Limestone weathering and rate variability, great temple of amman, jordan. *Physical Geography*, 19(2) :133–146, 1998.
- L. Pel and T. A. Saidov. The thermodynamic and poromechanic crystallization pressure of sodium sulfate heptahydrate : an nmr study. 2013.
- L. Pel, T. Saidov, R. M. Espinosa-Marzal, and G. W. Scherer. The formation of meta-stable sodium sulfate heptahydrate in porous materials as studied by nmr. pages 47–54. MEDACHS 10, 2010.
- R. Perrier. *Les roches ornementales*. Pro Roc, 2004.
- R. Perrin and J. Scharff. Chimie industrielle, vol. 1, 1993.
- Y. A. Popov, D. F. Pribnow, J. H. Sass, C. F. Williams, and H. Burkhardt. Characterization of rock thermal conductivity by high-resolution optical scanning. *Geothermics*, 28(2) :253–276, 1999.

- D. A. Porter and K. E. Easterling. *Phase transformations in metals and alloys*. CRC press, 1992.
- C. A. Price. Testing porous building stone. *Architects' journal*, 162(33) :337–339, 1975.
- C. A. Price. *An expert chemical model for determining the environmental conditions needed to prevent salt damage in porous materials*. European Commission Research Report 11,(Protection and Conserv, 2000.
- A. R. Punuru, A. N. Chowdhury, N. P. Kulshreshtha, and K. Gauri. Control of porosity on durability of limestone at the great sphinx, egypt. *Environmental Geology and Water Sciences*, 15(3) :225–232, 1990.
- A. Putnis and G. Mauthe. The effect of pore size on cementation in porous rocks. *Geofluids*, 1(1) :37–41, 2001.
- K. Pye and N. Schiavon. Cause of sulphate attack on concrete, render and stone indicated by sulphur isotope ratios. *Nature*, 342(6250) :663–664, 1989.
- S. E. Rasmussen, J.-E. Jorgensen, and B. Lundtoft. Structures and phase transitions of Na_2SO_4 . *Journal of applied crystallography*, 29(1) :42–47, 1996.
- F. Renard and P. Ortoleva. Water films at grain-grain contacts : Debye-hückel, osmotic model of stress, salinity, and mineralogy dependence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(10) : 1963–1970, 1997.
- L. Rijniers, P. Magusin, H. Huinink, L. Pel, and K. Kopinga. Sodium nmr relaxation in porous materials. *Journal of Magnetic Resonance*, 167(1) :25–30, 2004.
- L. Rijniers, H. Huinink, L. Pel, and K. Kopinga. Experimental evidence of crystallization pressure inside porous media. *Physical review letters*, 94(7) :075503, 2005a.
- L. A. Rijniers. *Salt crystallization in porous materials : an NMR study*. Technische Universiteit Eindhoven, 2004.
- L. A. Rijniers, L. Pel, H. P. Huinink, and K. Kopinga. Salt crystallization as damage mechanism in porous building materialsa nuclear magnetic resonance study. *Magnetic resonance imaging*, 23(2) :273–276, 2005b.
- F. Risacher and H. Alonso. Geochemistry of ash leachates from the 1993 lascar eruption, northern chile. implication for recycling of ancient evaporites. *Journal of volcanology and geothermal research*, 109(4) :319–337, 2001.
- C. Rodriguez-Navarro and E. Doehne. Salt weathering : influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Process. Landforms*, 24 :191–209, 1999.

- C. Rodriguez-Navarro and E. Sebastian. Role of particulate matter from vehicle exhaust on porous building stones (limestone) sulfation. *Science of the total environment*, 187(2) :79–91, 1996.
- C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, and E. Sebastian. Origins of honeycomb weathering : the role of salts and wind. *Geological Society of America Bulletin*, 111(8) :1250–1255, 1999.
- C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, and E. Sebastian. How does sodium sulfate crystallize? implications for the decay and testing of building materials. *Cement and concrete research*, 30(10) :1527–1534, 2000.
- S. Roels, J. Elsen, J. Carmeliet, and H. Hens. Characterisation of pore structure by combining mercury porosimetry and micrography. *Materials and structures*, 34(2) :76–82, 2001.
- M. Rosener. *Etude pétrophysique et modélisation des effets des transferts thermiques entre roche et fluide dans le contexte géothermique de Soultz-sous-Forêts*. PhD thesis, Université Louis Pasteur-Strasbourg I, 2007.
- R. Rossi-Manaresi and A. Tucci. Pore structure and the disruptive or cementing effect of salt crystallization in various types of stone. *Studies in conservation*, 36(1) :53–58, 1991.
- A. Røyne and D. K. Dysthe. Rim formation on crystal faces growing in confinement. *Journal of Crystal Growth*, 346(1) :89–100, 2012.
- J. Ruedrich and S. Siegesmund. Salt and ice crystallisation in porous sandstones. *Environmental Geology*, 52(2) :225–249, 2007.
- J. Ruedrich, D. Kirchner, M. Seidel, and S. Siegesmund. Beanspruchungen von naturwerksteinen durch salz-und eiskristallisation im porenraum sowie hygische dehnungsvorgange. *Zeitschrift der Deutschen Gesellschaft für Geowissenschaften*, 156(1) :59–73, 2005.
- E. Ruiz-Agudo, B. Lubelli, A. Sawdy, R. Van Hees, C. Price, and C. Rodriguez-Navarro. An integrated methodology for salt damage assessment and remediation : the case of san jerónimo monastery (granada, spain). *Environmental Earth Sciences*, 63(7-8) :1475–1486, 2011.
- H. Rösch and H. Schwarz. Damage to frescoes caused by sulphate-bearing salts : where does the sulphur come from ? *Studies in conservation*, 38(4) :224–230, 1993.
- C. Sabbioni. Contribution of atmospheric deposition to the formation of damage layers. *Science of the total environment*, 167(1) :49–55, 1995.
- C. Sabbioni, G. Zappia, N. Ghedini, G. Gobbi, and O. Favoni. Black crusts on ancient mortars. *Atmospheric environment*, 32(2) :215–223, 1998.

- T. Saidov and L. Pel. The formation of meta-stable sodium sulphate heptahydrate during drying as studied by nmr. *Diffusion Fundamentals*, 10 :15–1, 2009.
- T. A. Saidov. *Sodium sulfate heptahydrate in weathering phenomena of porous materials*. PhD thesis, Ph. D thesis, Eindhoven University of Technology, the Netherlands, 2012.
- T. A. Saidov, R. M. Espinosa-Marzal, L. Pel, and G. W. Scherer. Nucleation of sodium sulfate heptahydrate on mineral substrates studied by nuclear magnetic resonance. *Journal of Crystal Growth*, 338(1) :166–169, 2012.
- J. M. Salvany, J. GARCÍA-VEIGAS, and F. OrtI. Glauberite–halite association of the zaragoza gypsum formation (lower miocene, ebro basin, ne spain). *Sedimentology*, 54(2) :443–467, 2007.
- C. Samson-Gombert. *Influences d’un environnement urbain et maritime sur l’altération d’un calcaire en œuvre : la Pierre de Caen*. PhD thesis, 1993.
- V. Samulionis, A. Salak, J. Banys, V. Ferreira, and P. Kiburis. Ultrasonic and piezoelectric properties of the bt–lnt ceramic system. *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13) : 4003–4006, 2007.
- J. Sarout. *Propriétés physiques et anisotropie des roches argileuses : Modélisation micromécanique et expériences triaxiales*. PhD thesis, Paris 11, 2006.
- J. Sarout, L. Molez, Y. Guéguen, and N. Hoteit. Shale dynamic properties and anisotropy under triaxial loading : experimental and theoretical investigations. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 32(8) :896–906, 2007.
- C. Sayers and M. Kachanov. Microcrack-induced elastic wave anisotropy of brittle rocks. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 100(B3) :4149–4156, 1995.
- R. Schaffer. The natural weathering of building stones. Technical report, Building Research Special Report, 1932.
- R. J. Schaffer. The weathering of natural building stones. 1972.
- G. W. Scherer. Crystallization in pores. *Cement and Concrete research*, 29(8) :1347–1358, 1999.
- G. W. Scherer. Stress from crystallization of salt in pores. 2000.
- G. W. Scherer. Stress from crystallization of salt. *Cement and Concrete Research*, 34(9) : 1613–1624, 2004.
- G. W. Scherer, R. Flatt, and G. Wheeler. Materials science research for the conservation of sculpture and monuments. *MRS Bulletin*, 26(01) :44–50, 2001.

- N. Schleicher and C. R. Hernández. Source identification of sulphate forming salts on sandstones from monuments in salamanca, spain: a stable isotope approach. *Environmental Science and Pollution Research*, 17(3) :770–778, 2010.
- A. Schubnel. *Mécanique de la dilatance et de la compaction des roches de la croûte*. PhD thesis, Ph. D. Thesis of Institut de Physique du Globe de Paris, 229pp, 2002.
- A. Schubnel and Y. Guéguen. Dispersion and anisotropy of elastic waves in cracked rocks. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth (1978–2012)*, 108(B2), 2003.
- A. Schubnel, O. Nishizawa, K. Masuda, X. Lei, Z. Xue, and Y. Guéguen. Velocity measurements and crack density determination during wet triaxial experiments on oshima and toki granites. In *Thermo-Hydro-Mechanical Coupling in Fractured Rock*, pages 869–887. Springer, 2003.
- K. Sekine, A. Okamoto, and K. Hayashi. In situ observation of the crystallization pressure induced by halite crystal growth in a microfluidic channel. *American Mineralogist*, 96(7) :1012–1019, 2011.
- N. Shahidzadeh and J. Desarnaud. Damage in porous media : role of the kinetics of salt (re) crystallization. *The European Physical Journal Applied Physics*, 60(02) :24205, 2012.
- N. Shahidzadeh-Bonn, S. Rafail, D. Bonn, and G. Wegdam. Salt crystallization during evaporation : impact of interfacial properties. *Langmuir*, 24(16) :8599–8605, 2008.
- N. Shahidzadeh-Bonn, J. Desarnaud, F. Bertrand, X. Chateau, and D. Bonn. Damage in porous media due to salt crystallization. *Physical Review E*, 81(6) :066110, 2010.
- G. E. Shaw. Aerosol chemical components in alaska air masses : 2. sea salt and marine product. *Journal of Geophysical Research : Atmospheres (1984–2012)*, 96(D12) :22369–22372, 1991.
- H. Siedel. Magnesium sulphate salts on monuments in saxony (germany) : regional geological and environmental causes. *Environmental Earth Sciences*, pages 1–13, 2012.
- B. J. Skinner. Thermal expansion. *Handbook of physical constants*, 97 :75–96, 1966.
- R. Snethlage and E. Wendler. Moisture cycles and sandstone degradation. *Environmental Sciences Research Report ES*, 20 :7–24, 1997.
- C. Sperling and R. Cooke. Laboratory simulation of rock weathering by salt crystallization and hydration processes in hot, arid environments. *Earth Surface Processes and Landforms*, 10(6) :541–555, 1985.
- M. Steiger. Crystal growth in porous materials i : the crystallization pressure of large crystals. *Journal of crystal growth*, 282(3) :455–469, 2005a.
- M. Steiger. Crystal growth in porous materials ii : Influence of crystal size on the crystallization pressure. *Journal of crystal growth*, 282(3) :470–481, 2005b.

- M. Steiger and S. Asmussen. Crystallization of sodium sulfate phases in porous materials : The phase diagram $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ and the generation of stress. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(17) :4291–4306, 2008.
- M. Steiger, J. Kieckbusch, and A. Nicolai. An improved model incorporating pitzer’s equations for calculation of thermodynamic properties of pore solutions implemented into an efficient program code. *Construction and Building Materials*, 22(8) :1841–1850, 2008.
- I. Sunagawa. Characteristics of crystal growth in nature as seen from the morphology of mineral crystals. *Bull Mineral*, 104 :81–87, 1981.
- Z. Szydkao. *Water which does not wet hands : The Alchemy of Michael Sendivogius*. Polish Academy of Sciences, Institute for the History of Science (Warszawa), 1994.
- S. Taber. The growth of crystals under external pressure. *American Journal of Science*, (246) : 532–556, 1916.
- S. Taber. Pressure phenomena accompanying the growth of crystal. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 3(4) :297, 1917.
- M. Telkes. Nucleation of supersaturated inorganic salt solutions. *Industrial & Engineering Chemistry*, 44(6) :1308–1310, 1952.
- M. Telkes. Improvements in or relating to a device and a composition of matter for the storage of heat. *Patent GB*, 694553, 1953.
- M. Thiry. Geochemical evolution and paleoenvironments of the eocene continental deposits in the paris basin. *Palaeogeography, palaeoclimatology, palaeoecology*, 70(1) :153–163, 1989.
- C. Thomachot. *Modifications des propriétés pétrophysiques de grès soumis au gel ou recouverts d’encroûtements noirs vernissés*. PhD thesis, 2002.
- H. Thury. Sur le procédé proposé par m. brard pour reconnaître immédiatement les pierres qui ne peuvent pas résister à la gelée et que l’on désigne ordinairement par les noms de pierres gélives ou pierres gélisses. *Ann. Chim. Phys*, 38 :160–192, 1828.
- W. A. Tiller. *The science of crystallization : microscopic interfacial phenomena*. Cambridge University Press, 1991.
- B. Tournier. *Transferts par capillarité et évaporation dans des roches-rôle des structures de porosité*. PhD thesis, Thèse de l’Université Louis Pasteur, Strasbourg I, 2001.
- N. Tsui, R. J. Flatt, and G. W. Scherer. Crystallization damage by sodium sulfate. *Journal of cultural heritage*, 4(2) :109–115, 2003.

- E. Turner. Vii. report of a lecture on the chemistry of geology, delivered at one of the evening meetings at the university of london. *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 3(13) :21–28, 1833.
- A. Török. Morphology and detachment mechanism of weathering crusts of porous limestone in the urban environment of budapest. *Central European Geology*, 50(3) :225–240, 2007.
- B. Ucheddu. *Observateurs pour un procédé de cristallisation en batch*. PhD thesis, Université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- J. Vallet, C. Gosselin, P. Bromblet, O. Rolland, V. Vergès-Belmin, and W. Kloppmann. Origin of salts in stone monument degradation using sulphur and oxygen isotopes : First results of the bourges cathedral (france). *Journal of geochemical exploration*, 88(1) :358–362, 2006.
- R. Van Grieken and K. Torfs. Atmospheric aerosols and deposition near historic buildings : chemistry, sources, interrelations and relevance. *Origin, mechanisms and effects of salts on degradation of monuments in marine and continental environments*, pages 24–35, 1996.
- A. Van Herwaarden and P. Sarro. Thermal sensors based on the seebeck effect. *Sensors and Actuators*, 10(3) :321–346, 1986.
- A. Vavouraki and P. Koutsoukos. Kinetics of crystal growth of mirabilite in aqueous supersaturated solutions. *Journal of Crystal Growth*, 338(1) :189–194, 2012.
- S. Veran-Tissoires and M. Prat. Evaporation of a sodium chloride solution from a saturated porous medium with efflorescence formation. *Journal of Fluid Mechanics*, 749 :701–749, 2014.
- S. Veran-Tissoires, M. Marcoux, and M. Prat. Discrete salt crystallization at the surface of a porous medium. *Physical review letters*, 108(5) :054502, 2012a.
- S. Veran-Tissoires, M. Marcoux, and M. Prat. Salt crystallisation at the surface of a heterogeneous porous medium. *EPL (Europhysics Letters)*, 98(3) :34005, 2012b.
- V. Verges-Belmin. Pseudomorphism of gypsum after calcite, a new textural feature accounting for the marble sulphation mechanism. *Atmospheric Environment*, 28(2) :295–304, 1994.
- V. Verges-Belmin, G. Orial, D. Garnier, A. Bouineau, and R. Coignard. Impregnation of badly decayed carrara marble by consolidating agents : comparison of seven treatments. In *La conservation des monuments dans le bassin méditerranéen : actes du 2ème symposium international*, pages 421–437. Musée d’Art et d’Histoire-Geneve ; Museum d’Histoire Naturelle, 1992.
- V. Vergès-Belmin and P. Bromblet. La pierre et les sels. *Monumental*, pages 224–261, 2001.

- H. Viles. The early stages of building stone decay in an urban environment. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 24(1) :229–232, 1990.
- H. Viles and A. Goudie. Rapid salt weathering in the coastal namib desert : Implications for landscape development. *Geomorphology*, 85(1) :49–62, 2007.
- B. H. Vos. Water absorption and drying of materials. In *The conservation of stone I. Proceedings of the international symposium, Bologna, June 19-21, 1975*, pages 679–694. Centro per la conservazione delle sculture all’aperto, 1976.
- N. C. Wardlaw, M. McKellar, and L. Yu. Pore and throat size distributions determined by mercury porosimetry and by direct observation. *Carbonates and evaporites*, 3(1) :1–16, 1988.
- J. K. Warren. *Evaporites : sediments, resources and hydrocarbons*, volume 1035. Springer Berlin, 2006.
- J. K. Warren. Evaporites through time : Tectonic, climatic and eustatic controls in marine and nonmarine deposits. *Earth-Science Reviews*, 98(3) :217–268, 2010.
- E. R. Washburn and W. J. Clem. The transition temperature of sodium sulfate heptahydrate. *Journal of the American Chemical Society*, 60(4) :754–757, 1938.
- E. W. Washburn. The dynamics of capillary flow. *Physical review*, 17(3) :273, 1921.
- D. Watt and B. Colston. Investigating the effects of humidity and salt crystallisation on medieval masonry. *Building and Environment*, 35(8) :737–749, 2000.
- H. Wellman and A. Wilson. Salt weathering, a neglected geological erosive agent in coastal and arid environments. 1965.
- H. Wellman and A. Wilson. Salt weathering or fretting. In *Geomorphology*, pages 968–970. Springer, 1968.
- R. C. Wells. *Sodium sulphate : Its sources and uses*, volume 717. US Government Printing Office, 1923.
- R. S. Westfall. Glauber, johann rudolf. *The Galileo Project*. [http ://galileo. rice. edu/Catalog/NewFiles/glauber. html](http://galileo.rice.edu/Catalog/NewFiles/glauber.html), 1995.
- P. K. Weyl. Pressure solution and the force of crystallization : A phenomenological theory. *Journal of Geophysical Research*, 64(11) :2001–2025, 1959.
- E. M. Winkler. *Stone in Architecture : Properties, Durability ; with 63 Tables*. Springer, 1994.
- E. M. Winkler and P. C. Singer. Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geological Society of America Bulletin*, 83(11) :3509–3514, 1972.

- E. M. Winkler and E. M. Winkler. *Stone : properties, durability in man's environment*. Springer-Verlag New York-Vienna, 1973.
- R. A. Wüst and C. Schlüchter. The origin of soluble salts in rocks of the thebes mountains, egypt : The damage potential to ancient egyptian wall art. *Journal of Archaeological Science*, 27(12) :1161–1172, 2000.
- H. Yavuz, S. Demirdag, and S. Caran. Thermal effect on the physical properties of carbonate rocks. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, 47(1) :94–103, 2010.
- K. Zehnder and A. Arnold. Crystal growth in salt efflorescence. *Journal of crystal growth*, 97(2) :513–521, 1989.
- F. Zezza and F. Macrì. Marine aerosol and stone decay. *Science of the total environment*, 167(1) :123–143, 1995.
- B. Zinszner, F. M. Pellerin, and T. Jones. *A geoscientist's guide to petrophysics*. Ed. Technip, 2007.

Annexes

A. Méthodes de caractérisation pétrographique

A1. Diffraction des rayons X

Cette technique est basée sur l'observation d'interférences constructives des rayons X réfléchis par les différents plans (hkl) des structures cristallines. La direction des rayons diffractés permet de caractériser les distances interréticulaires d'une phase minérale à l'aide de la loi de Bragg. Chaque ensemble de pics détermine une espèce cristalline donnée. L'identification des phases cristallisées a été effectuée à partir de poudres obtenues sur roche totale et la fraction fine inférieure à 2 μm . Elle se fait par comparaison à une base de données de standards internationaux, tandis que l'estimation semi-quantitative des minéraux se fait à partir d'une approximation visuelle.

L'extraction de la fraction inférieure à 2 μm se fait en plusieurs étapes : suspension dans l'eau, application de la loi de Stokes, et centrifugation. Après, la fraction fine humide est étalée sur des lames de verres, favorisant ainsi l'orientation des feuillets dans le plan (001). Les lames sont laissées quelques heures à l'air pour le séchage. Plusieurs préparations sont faites sur ces lames dites de « pâtes orientées » :

- Une lame est séchée à l'air : on obtient ainsi les raies de diffraction de l'échantillon naturel ;
- Une autre est mise en atmosphère d'éthylène-glycol : ce traitement a pour effet de faire gonfler les smectites par introduction de molécules d'éthylène-glycol dans l'espace interfoliaire ;
- Le troisième traitement consiste à chauffer la lame à 490°C : il conduit à une déshydratation de façon irréversible des argiles hydratées (smectites,vermiculites...).

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre RX Brüker (modèle D5000) couplé d'un logiciel d'exploitation de données (Diffrac-Plus, Brüker) au sein du Laboratoire d'HYdrologie et de GEochimie (LHYGES) de Strasbourg.

A2. Calcimétrie

Cette méthode permet de calculer le pourcentage de carbonates présents dans les échantillons. Le calcimètre de Bernard permet de doser le carbonate de calcium (CaCO_3) dans un échantillon de sédiments. L'échantillon est séché dans l'étuve, pesé, puis passé au calcimètre. Ainsi, la mesure du volume de CO_2 dégagé permet d'en déduire la masse de CaCO_3 dans l'échantillon. Ces analyses ont été effectuées au LHYGES de Strasbourg.

B. Méthodes de mesure de la porosité

B1. La porosité à l'eau

La porosité totale connectée du matériau est définie comme le volume de vide accessible à l'eau sous vide. La mesure de la porosité totale connectée s'appuie sur la norme européenne EN 1936 (1999) qui est une méthode simple de triple pesée. Le calcul de la porosité se fait à partir de la pesée de l'échantillon à sec (m_{sec} , en g), de la pesée de l'échantillon saturé (m_{sat}), et de la pesée hydrostatique de l'échantillon saturé, immergé dans l'eau (m_{imm}). Cette dernière pesée est basée sur le principe de la poussée d'Archimède. On obtient la porosité totale connectée (ϕ , sans dimensions) grâce à la relation suivante :

$$\phi = \frac{m_{sat} - m_{sec}}{m_{sat} - m_{imm}} \quad (6.1)$$

Il est également possible d'obtenir la densité du squelette solide correspondant à la phase solide (d_s , en g/cm³) et apparente (d_a , en g/cm³) à partir de la méthode de triple pesée. Elles sont exprimées par les relations suivantes :

$$d_s = \frac{m_{sec}}{m_{sec} - m_{imm}}; \quad (6.2)$$

$$d_a = \frac{m_{sec}}{m_{sat} - m_{imm}}. \quad (6.3)$$

Les expériences de porosité à l'eau ont été réalisées au sein du laboratoire Géosciences et Environnement Cergy (GEC) à l'Université de Cergy-Pontoise.

B2. La pycnométrie à gaz

La porosité totale peut être déterminée aussi à l'aide d'un pycnométrie à gaz. Cette méthode intrusive est non destructive. Elle permet de déterminer le volume poreux d'un matériau de masse connue en envahissant son réseau poreux par un fluide (hélium). En raison de son faible rayon atomique, l'hélium pénètre plus facilement dans les plus petits pores. La méthode étant non destructive, la mesure peut être répétée plusieurs fois sur le même échantillon afin d'assurer une bonne répétabilité des mesures. Le principe de la mesure est d'injecter de l'hélium dans une enceinte préalablement calibrée en présence d'un échantillon sec, de forme géométrique simple. La quantité de gaz injecté permet de déterminer le volume de solide présent dans cette enceinte.

$$V_1 = \frac{(P_2 \cdot V_2)}{P_1} \quad (6.4)$$

où

- V_1 est le volume de la phase solide de l'échantillon présent dans l'enceinte ;
- P_2 and V_2 sont respectivement la pression et le volume connu de l'enceinte (*i.e.* paramètres de calibration de l'enceinte) ;

— P_1 est la pression mesurée en présence de l'échantillon.

La masse du matériau étant connue, la densité du squelette solide est calculée afin d'avoir la valeur de porosité de l'échantillon.

Les mesures de pycnométrie à gaz ont été réalisées au sein de l'Institut de Physique du Globe de Strasbourg (IPGS) avec un pycnomètre Micromeritic (modèle AccuPyc II 1340).

B3. Mesure de la porosité par injection de mercure

Cette technique est basée sur l'injection progressive de mercure soumis à une pression croissante (de $3,6 \cdot 10^{-3}$ à 206 MPa) dans un matériau poreux préalablement dégazé. Le mercure étant un liquide non mouillant, il nécessite l'application d'une pression pour pénétrer l'espace poreux de l'échantillon. Cette pression est reliée au rayon d'accès aux pores (r) à saturer comme le montre la loi de Laplace. Cette relation s'écrit de la manière suivante :

$$P = \frac{2 \cdot \gamma \cdot r}{\cos(\Theta)} \quad (6.5)$$

où

- γ est la tension superficielle du mercure ($\gamma = 0,485$ N/m à 25 °C) ;
- Θ est l'angle de contact du ménisque solide-mercure ($\Theta = 130^\circ$).

La détermination des accès aux pores est basée sur le modèle de pore cylindrique. Les différentes tailles d'accès aux pores présents dans l'échantillon peuvent donc être étudiées par incrémentation de pression. Ainsi, les pressions d'injection de mercure mesurées sont associées aux différentes classes de pores (Wasburn, 1921). Les plus gros pores sont alors saturés en premier, suivis des plus petits. Le modèle de pore de formes cylindrique, qui n'est pas très représentatif de tous les matériaux poreux, permet une représentation conventionnelle de l'architecture du réseau poreux. Il permet donc une mesure du rayon d'accès au pore qui n'est pas forcément égale au rayon du pore lui-même. Un des désavantages du modèle de pores cylindrique est l'effet « bouteille d'encre ». Ce phénomène a pour but de surestimer les petits pores au détriment des plus grands (Fitzner, 1990). En effet, un gros pore relié au réseau poreux par un petit accès de pores sera rempli de mercure à la pression correspondant au diamètre de son accès.

Les courbes d'injection de mercure donnent diverses informations sur la structure porale du matériau. La dispersion des tailles d'accès aux pores ou la modalité du réseau (uni ou multimodale) est caractérisée par le coefficient de dispersion C_d . Ce dernier est calculé à partir d'un rapport de pression d'injection (Wardlaw *et al.*, 1988 ; Géraud, 1991 ; Dessandier, 1995) et s'exprime de la manière suivante :

$$C_d = \frac{(P_{80} - P_{20})}{P_{50}} = \frac{r_{20} - r_{80}}{r_{50}} \quad (6.6)$$

avec P_{80} , P_{50} et P_{20} les pressions d'injection correspondant respectivement à une intrusion de mercure de 80, 50, 20 % du volume total du réseau poreux. Cela peut être ramené au rapports

des rayons d'accès r_{80} , r_{50} et r_{20} correspondants.

Un coefficient de dispersion $C_d < 1$ caractérise une distribution de pores peu dispersée, resserrée autour d'une valeur de rayon d'accès aux pores. La modalité du réseau est alors unimodale. Dans ce cas, il est possible de déterminer un seuil d'accès aux pores SA qui est caractérisé par un point d'inflexion sur la courbe d'injection du mercure. Ce seuil représente le plus petit rayon de pores donnant accès au maximum de volume poreux et peut être assimilé à un seuil de percolation (Dullien, 1991). Il est déterminé graphiquement par la méthode des tangentes sur la première courbe d'injection de mercure (Mertz, 1991 ; Thomachot, 2002). Pour des valeurs de $C_d > 1$, les accès aux pores sont moyennement ou très dispersés et la distribution porale est étalée. On peut donc avoir soit un réseau unimodal avec une distribution de pores étalée, soit un réseau multimodal.

Les mesures par porosimétrie par injection de mercure ont été réalisées au sein du Laboratoire de Recherche des Monuments Historiques (LRMH) à Champs-sur-Marne avec un porosimètre Micromeritics Autopore IV 4500. L'analyse a été réalisée sur des échantillons de forme géométrique simple avec un volume proche de 1 cm^3 . Trois essais ont été effectués par type d'échantillon afin de valider la répétabilité des données. Au cours de l'analyse, le volume de mercure injecté est mesuré à chaque palier de pression. La durée entre chaque palier de pression est de 15 secondes. Ce délai permet de s'assurer qu'un équilibre de pression est atteint entre la valeur de consigne et la valeur réelle du système.

C. Méthodes de mesure des propriétés de transferts des fluides

C1. Imbibition par capillarité

Les essais d'imbibition par capillarité renseignent sur les cinétiques de saturation des pierres en eau. Ils ont été réalisés selon la norme EN 1925 (1999). La méthode consiste à immerger sur 1 à 3 mm des échantillons, préalablement séchés, dans de l'eau distillée et de suivre le degré de saturation (montée de l'eau) en fonction du temps. L'échantillon est placé dans une atmosphère où l'humidité relative est contrôlée tout au long de l'expérience. Les résultats qui s'en suivent, se présentent sous la forme de courbe de prise en masse d'eau ramenée à la surface de l'échantillon (en g.cm^{-2}) en fonction de la racine carrée du temps \sqrt{t} . L'évolution de cette courbe peut être divisée en deux phases (Thomachot, 2002). La première phase est caractérisée par une prise de poids linéaire (pente A ou coefficient A) correspondant à un remplissage progressif de la porosité accessible par capillarité. Après une rupture de pente plus ou moins marquée, la deuxième phase se poursuit avec une pente plus faible (coefficient A'). Cette phase coïncide au remplissage de la porosité piégée par diffusion de l'air dans l'eau. Ce processus de diffusion est régi par la loi de Fick.

La forme des courbes d'imbibition capillaire renseigne sur l'architecture du réseau poreux et peut se diviser en trois catégories (Mertz, 1991 ; FIGURE 6.4) :

- La distribution unimodale des pores est caractérisée par une courbe de prise de masse

présentant une seule rupture de pente (FIGURE 6.4a). Cette courbe présente l'existence d'une famille de pores prédominante bien connectée, et dont la répartition est homogène dans l'échantillon. Ce cas est clairement observé pour le calcaire SMAX.

- La distribution bimodale des pores (macro et micro) est traduite par une courbe de prise de masse avec deux ruptures de pentes (FIGURE 6.4b). Les deux réseaux poreux distincts interviennent simultanément avec des cinétiques d'imbibition différentes. Ceci est très bien observé pour le calcaire SAV.
- La FIGURE 6.4c représente un réseau de pores hétérogène caractérisé par une ascension incomplète de la prise en masse. Ce cas se produit lorsque les pierres ont une faible porosité et/ou connectivité due aux hétérogénéités pétrophysiques

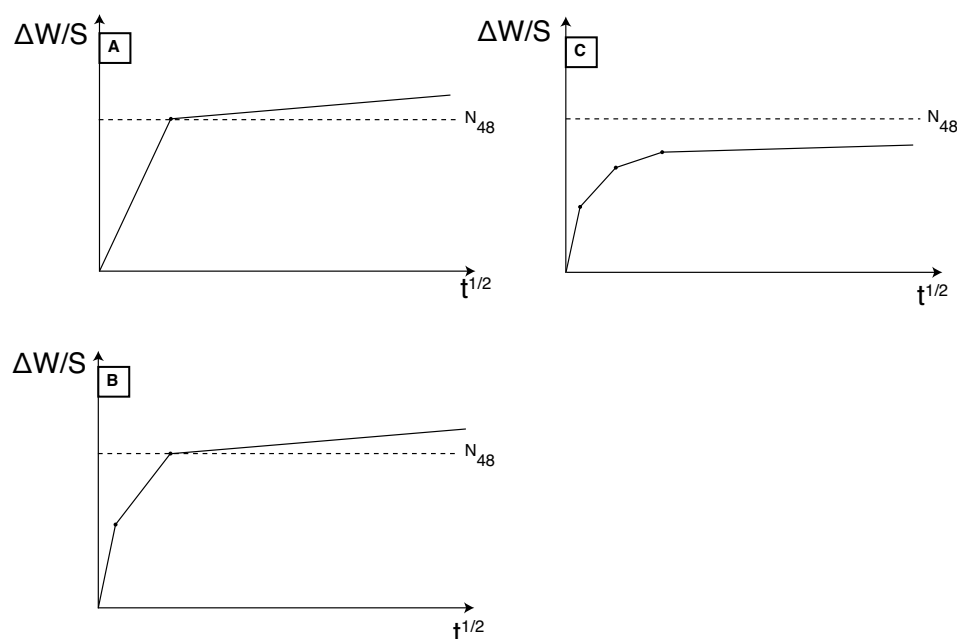


FIGURE 6.4 – Trois types de courbes de capillarité différentes dépendant des propriétés du réseau poreux ; a) distribution unimodale de la taille des pores, b) distribution bimodale de la taille des pores, c) distribution aléatoire de la taille des pores (d'après Mertz, 1991).

C2. Absorption libre par immersion

La procédure expérimentale est basée sur la norme EN 13755 (2003). La méthode consiste à immerger totalement des échantillons, préalablement séchés, dans de l'eau distillée et de suivre le degré d'absorption en fonction du temps.

Le résultat de l'absorption d'eau à chaque intervalle de temps est exprimé en pourcentage d'après l'équation suivante :

$$A_i = \frac{m_i - m_{sec}}{m_{sec}} \cdot 100 \quad (6.7)$$

avec

- m_{sec} la masse de l'échantillon sec,
- m_i la masse de l'échantillon imbibé d'eau.

C3. Désaturation par évaporation

Cet essai consiste à mesurer la perte de poids en fonction du temps d'un matériau totalement saturé en eau. L'échantillon est maintenu dans une atmosphère à humidité relative et température contrôlées (respectivement 50 % et 21 °C). Les résultats de la désaturation sont exprimés sous forme d'une courbe de perte de masse d'eau (en pourcentage) en fonction de la racine carré du temps \sqrt{t} .

C4. Perméabilité

La perméabilité désigne la facilité d'un matériau à se laisser traverser par un fluide dit « newtonien » (*i.e.* un fluide présentant un écoulement laminaire non-turbulent, sous un gradient de pression). Ce paramètre est étroitement lié aux propriétés intrinsèques du matériau poreux et des conditions extérieures comme la pression appliquée et la nature du fluide traversant le milieu poreux (Mertz, 1991 ; David, 1991). Le calcul de la perméabilité est dérivé de la loi de Darcy (1856) qui s'écrit de la façon suivante :

$$K = \frac{Q \cdot \eta \cdot \Delta x}{S \cdot \Delta P} \quad (6.8)$$

où

- K est la perméabilité (D),
- Q est le débit ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$),
- η est la viscosité dynamique du fluide (poises),
- S est la surface de la section perpendiculaire au flux (cm^2),
- ΔP est le gradient de pression à travers le cylindre (Atm),
- Δx la longueur de l'échantillon (cm).

Dans ce cas, la perméabilité K s'exprime en Darcy (D). Elle peut aussi s'exprimer en m^2 : 1 Darcy = $0,97 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$. La perméabilité au gaz d'un milieu poreux dépend du libre parcours moyen du gaz, et donc entre autre, de sa pression absolue. À faible pression, le libre parcours moyen des molécules de gaz peut être du même ordre de grandeur que la taille des pores. À plus grande échelle, l'application de la loi de Darcy devient discutable. En effet, les molécules de gaz glissent sur la paroi du solide ce qui surestime le flux du gaz. C'est l'effet Klinkenberg ou écoulement de Knudsen (Klinkenberg, 1941). Klinkenberg (1941) a ainsi établi une relation permettant de quantifier l'influence de ce phénomène sur la perméabilité mesurée :

$$Ka = K \left(1 + \frac{B}{P}\right) \quad (6.9)$$

où

- Ka est la perméabilité (D),

- P est la pression fluide moyenne $((P_{amont} + P_{aval})/2)$,
- B est la constante de Klinkenberg propre à la roche correspondant à un facteur de géométrie du réseau.

Pour déterminer la « vraie » perméabilité K et la constante de Klinkenberg B , il suffit de réaliser plusieurs essais à différentes valeurs de P . La perméabilité K_a est ensuite calculée, puis reportée dans un graphique en fonction de $1/P$ (FIGURE 6.5). Les points s'alignent selon une droite dont l'ordonnée à l'origine est la perméabilité K . Ainsi si P tend vers ∞ , alors $(1+B/P)$ tend vers 1, et donc K_a tend vers K . Quant à la constante B , elle est définie par la relation suivante :

$$B = \frac{\text{pente}}{K} \quad (6.10)$$

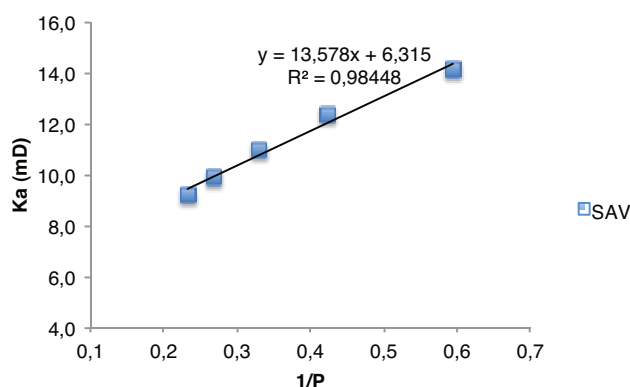


FIGURE 6.5 – Exemple de détermination graphique de la perméabilité vraie et la constante de Klinkenberg pour un échantillon SAV. La valeur de perméabilité est automatiquement calculée par une fiche de calcul Excel fournit avec le logiciel du Poroperm.

Lorsque la vitesse d'écoulement d'un fluide traversant le matériau atteint une certaine valeur critique, un changement dans la nature des écoulements se produit. Ce seuil critique correspond au passage d'un écoulement laminaire à un écoulement turbulent. La loi de Darcy n'est plus applicable car, dans le cas d'un écoulement turbulent, la vitesse et le mouvement des particules sont très aléatoires. Ainsi un régime laminaire doit être maintenu pour mesurer la perméabilité. Il suffit de contrôler le gradient de pression pour que cette condition soit respectée (Thomachot, 2002).

Les mesures de perméabilité ont été réalisées au sein du laboratoire GEC avec un Poroperm de Vinci Technologies. Le gaz utilisé au cours de l'expérience est l'azote.

D. La conductivité thermique

La conductivité thermique λ montre la capacité d'un milieu à diffuser de la chaleur sans déplacement macroscopique de matière. Ce mode de transfert de chaleur correspond à la conduc-

tion thermique : il s'effectue par l'agitation électronique du réseau cristallin. La théorie de la conduction thermique repose sur la loi de Fourier : le flux de chaleur est proportionnel au gradient de température entre les deux surfaces d'un matériau. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$Q = -\lambda.S.\frac{dT}{dx} \quad (6.11)$$

avec

- Q le flux de chaleur transmis par conduction (W),
- λ la conductivité thermique du milieu ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
- x une variable d'espace dans la direction du flux (m),
- S l'aire de la section de passage du flux de chaleur (m^2)
- T le gradient de température (K)

La mesure de conductivité thermique a été effectuée en utilisant un TCS (Thermal Conductivity Scanning). Cette méthode repose sur la variation de température de la surface de l'échantillon suite à un apport de chaleur connu et contrôlé (Popov *et al.*, 1999). Le dispositif comporte un bloc mobile, composé de deux capteurs thermiques infrarouges (un capteur froid T1 et un capteur chaud T2) de part et d'autre d'une source de chaleur (FIGURE 6.6). Ceux-ci sont alignés parallèlement à l'axe du déplacement, pour ainsi mesurer la température de l'échantillon avant et après échauffement. Le bloc se déplace à une vitesse constante, le long d'une ligne de mesure, sous l'échantillon, donnant ainsi un profil de conductivité thermique. Les deux capteurs permettent de mesurer la différence de température due à l'apport d'énergie (Popov *et al.*, 1999).

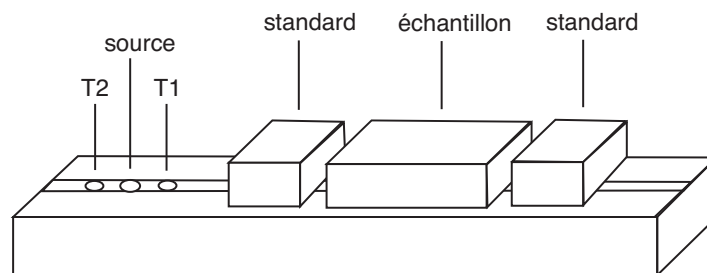


FIGURE 6.6 – Dispositif de mesure du TCS (Rosener, 2007).

La distance entre la source et les capteurs thermiques (T1 et T2) ainsi que la vitesse de déplacement du bloc sont constantes, il est donc possible de lier l'augmentation de la température à un point x , et la conductivité thermique à partir de la relation suivante :

$$\Theta(x) = \frac{q}{2.\pi.x.\lambda} \quad (6.12)$$

où

- q est la puissance de la source (W),
- x la distance entre la source et le second capteur (m),

— λ la conductivité thermique de l'échantillon étudié ($\text{W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$).

Ensuite, pour déterminer la conductivité thermique de l'échantillon étudié, il suffit d'aligner l'échantillon entre deux standards judicieusement choisis, ayant une conductivité thermique connue. La conductivité thermique de l'échantillon sera alors déterminée à partir de λ_{std} et du rapport des différences de température et est exprimée en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$:

$$\lambda(x) = \lambda_{std} \frac{\Theta_{std}}{\Theta(x)} \quad (6.13)$$

Les échantillons, comme les standards, ont été recouverts d'une couche de peinture noire afin d'éviter les variations d'absorption de chaleur dues aux différences de couleurs à la surface du matériau. Ainsi le coefficient d'absorption de chaleur est maximum et homogène. Les surfaces des matériaux étudiées n'ont pas subi de traitement, et la rugosité induite par les découpes à l'aide d'une scie diamantée n'a pas ou peu d'effet sur les mesures (Popov *et al.*, 1999). La gamme des conductivités thermique mesurables est comprise entre 0,2 et 70 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, et l'erreur de mesure est inférieure à 3 %. Pour effectuer une mesure, il suffit de placer l'échantillon ainsi que les deux standards sur l'appareil (FIGURE 6.6), la mesure étant intégralement réalisée par ordinateur (Popov *et al.*, 1999).

Publication Annexe

Comparison between petrophysical properties, durability and utilisation of two limestones of Paris region*

P. Vazquez⁽¹⁾, B. Menendez⁽²⁾, M. F. C. Denecker⁽²⁾, C. Thomachot-Schneider⁽¹⁾

⁽¹⁾ EA3795 GEGENAA, Université Reims-Champagne-Ardenne, CREA, 2 esplanade Roland Garros, F-51100 Reims, France

⁽²⁾ Université de Cergy-Pontoise, Géosciences et Environnement Cergy, 5 mail Gay-Lussac, 95031 Cergy-Pontoise Cedex, France

Corresponding author:

e-mail : patricia.vazquez@univ-reims.fr

*Submitted in Geological Society London, special publication

Abstract

Most part of architectural heritage in Paris and surroundings are built with Lutetian Limestone, known also as "Pierre de Paris". Several historic buildings of the "Vexin Normand" region, show Lutetian limestone located in the upper part of the walls, meanwhile the bottom part is built with a chalk known as "Pierre de Vernon". Usually this "Pierre de Vernon" appears in the first meter height, although in some cases goes up to the middle of the building. Common chalks exhibit low durability due mainly to its porosity, however Vernon seems to have greater durability, Data in literature is scarce.

The objective of this research was to understand the use of the Pierre de Vernon in the bottom part of the constructions. A petrophysical characterization of both stones, focused mainly on the differences in porosity and capillary water uptake, was carried out. Salt crystallization tests were done in both types of stones to contrast their response to the decay. Colour and roughness measurements, and SEM observations were performed.

Results show that the different porous network of these two limestones leads to a high contrast of their hydric properties. Thus the Vernon chalk has the properties needed for lower section.

Keywords: limestone, NaCl, Na₂SO₄, SO₂, porous network

Introduction

In historical monuments, several different kinds of stones are commonly used for their construction. The choice of stones depends on socio-economic conditions (location of monument and stone quarries, transport facilities, possible funding changes along the construction, etc.) but also on the characteristics of these stones (porous network, transfer and mechanical properties, etc.). Furthermore, one variety of stone can be used for statues of more elaborated parts of the façades while other varieties can be employed mainly in massive walls. In these cases, the choice depends on the facility to sculpt the stone and its durability.

Most part of architectural heritage in Paris and surroundings are built with Lutetian limestone, also known as "Pierre de Paris". This stone has been largely used all over the time and it is still used in modern constructions. In the region to the west area of Paris, in Normandy, another stone is also traditionally used; it is a white Cretaceous chalk with flint nodules known as "Pierre de Vernon". Some old quarries of this rock are located in the shores of Seine River. In 1989, the last quarry has closed but recently another quarry opened near Vernon (Normandy) for restoration purposes. Most of monuments in Vernon and surroundings are built with this chalk (Noël, 1970). Some constructions, such as the Rouen cathedral and several historic buildings of the "Vexin Normand" region show the particularity to combine this two calcareous stones. A particular distribution of these stones on monuments has been observed (Blanc, 1990): Lutetian limestone is located in the upper part of the walls; meanwhile the bottom part is built with the Cretaceous chalk. Usually this "Pierre de Vernon" appears in the first meter height (Fig.1) although in some cases goes up to the middle of the building. This chalk is supposed to have greater durability, however the data in literature is scarce. Most of Cretaceous chalk is too porous and friable to be used as building stone, but in some areas or Normandy, a level of several meters is stronger and has been used to build several monuments in the area (Perrier, 1993).

However, petrophysical studies concerning this building stone are scarce to confirm their strength and durability. Our hypothesis was that Vernon chalk is less permeable than the Lutetian limestone and it could be used at the base of monuments to avoid capillary rise.

The objective of this research was to understand, explain and corroborate our hypothesis about the use of the “Pierre de Vernon” in the bottom part of the constructions. To do that, a petrophysical characterisation of both stones, focused mainly on the pore-related differences by means of porosity and hydric properties measurements, was carried out. Durability was estimated by salt crystallization tests on both types of stones to contrast their response to the decay. Na_2SO_4 was chosen since is one of the most damaging salts that can appear in stones exposed outdoors and its effects when crystallised as subflorescence (Winkler and Singer, 1972; Rodríguez-Navarro and Doehne, 1999; Flatt, 2002) and efflorescence (Arnold, 1976; Rodríguez-Navarro et al, 2000; Angeli et al, 2010; Vazquez et al, 2013) are well studied. NaCl is a common salt present in building stone exposed close to marine environments (Takiyama et al, 1998; Navarro and Doehne 1999, Gomez-Heras et al 2007). Finally SO_2 exposure tests were performed also on the two rocks. This test was selected because its effect depends very much on the adsorption capacity of rocks. Retention capacity of pollutants was one of the presupposed differences between the two types of stones and consequently the formation of crusts with different morphology and composition (Vazquez and Alonso, 2010; Vázquez et al, 2010; Dewanckele et al, 2012; Dewanckele et al, 2013).

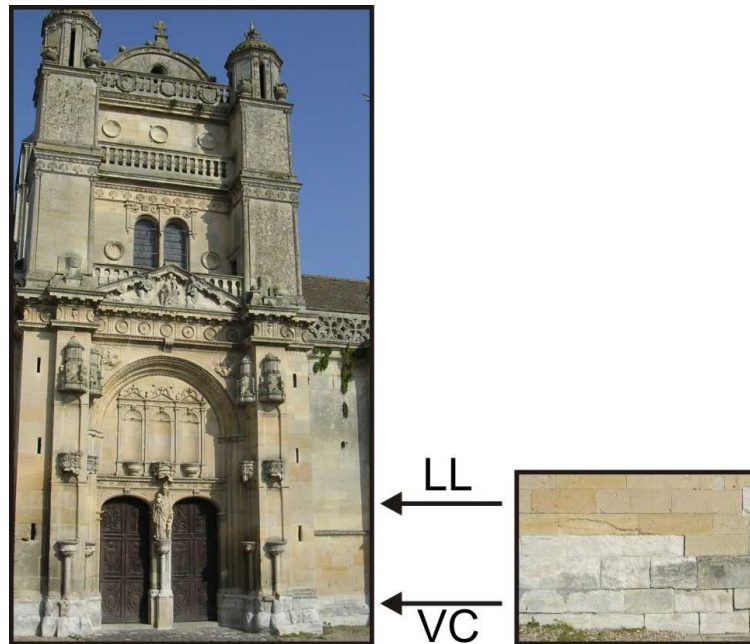


Figure 1: Facade of Notre Dame de Vetheuil church. The first lower rows of blocks are in Vernon chalk (VC) and the upper rows are in Lutetian limestone (LL).

Geology of the two building materials

Lutetian limestone is a very thick formation of around 30 m height with different levels that have also different physical properties (Fig 2, Gely, 2009). Due to this fact, not all the strata can be used as buildings stone. One of the most exploited levels is the middle Lutetian in which the St Maximin quarry (Rocamat) quarries this stone and from which the studied samples come from. Different commercial designation can be found: “pierre de St Leu”, “pierre fine”, “liais”, “pierre franche” etc., corresponding to different ages and sedimentation environments. Our samples correspond to the “pierre fine”. Vernon stone is a white hard Santonien chalk, probably equivalent to the Newhaven formation in Great Britain. In Vernon quarries two different chalks can be found: “Banc Franc” and “Gros lien”. The distribution of these two chalks in quarries can be seen on figure 3 after Blanc, 1990 and Baboux, 1997. The selected samples correspond to the “Gros lien” variety and come from the T.e.r.h Monuments Historiques quarry in Vernon.

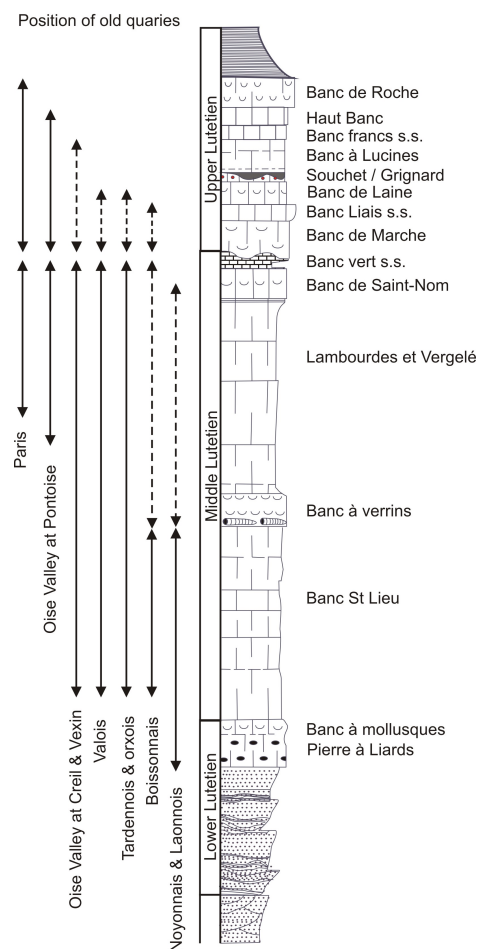


Figure 2: Lithostratigraphic column of the Lutetian Limestone formation in paris area after Gely, 2009.

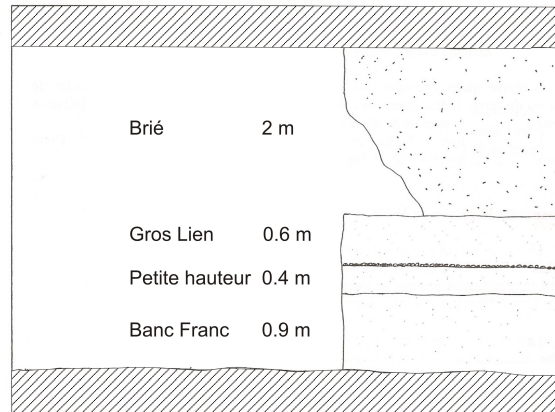


Figure 3: Schematic distribution of chalk levels used as building stone in the Vernon area quarries, after Blanc 1990 and Baboux 1997.

Methodology carried out for the comparison

Physical properties

In addition to a petrographic study, different tests were carried out in order to characterize the physical properties (i.e. porosity, distribution of the porous media, hydric properties, elastic properties) of the two limestones.

The total open porosity (i.e. the porous space available to any given molecule) was measured using the European standard EN-1936 (2006) as reference with the method of the triple weighting. The distribution of the pore size entries of the porous media was obtained by mercury injection porosimetry (MIP). The hydric tests (i.e absorption/desorption tests) carried out on the two types of limestone were water absorption capacity using EN-13755 (2008) standard test, capillary uptake following EN-1925 (1999) standard test and evaporation by weighting prismatic samples at regular interval. The ultrasonic test (P-wave velocity) was carried out by measuring the time of propagation with a numerical oscilloscope (Handyscope HS3). The experimental device for measurements included a pulse generator (Physical Acoustics Corporation), a transmitter and receiver transducers (frequency of 1 MHz).

Durability

Ageing tests were carried out to compare the different response of the two stones to decay. The tests measured the resistance to salt crystallization and the effects of exposition to strong acid atmosphere.

Salt crystallization test

7 x 7 x 1.5 cm slabs of Lutetian limestone and 7 x 4 x 1.5 cm slabs of Vernon chalk were placed in a recipient with a film of saline solution that rised by capillarity through the porous network. This procedure was the most similar to the real process that could be carried out in laboratory conditions. The duration of the test was 30 days. Two types of salts were used, NaCl and Na₂SO₄, both at 14 wt

% concentration. To achieve a low evaporation rate that allowed the salt to migrate toward the surface and produce efflorescence, the test was carried out at laboratory conditions (20 °C and 50 % RH). This triggered an initial crystallization of mirabilite as efflorescence, which may dehydrate to thenardite.

Exposure to polluted atmosphere

Standard EN-13919 (2002) was taken as reference conceived for the use of $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in order to obtain SO_2 -rich atmosphere and a gypsum crust formation. 4 x 4 x 1.5 cm slabs for Lutetian limestone and 7 x 4 x 1.5 cm slabs for Vernon chalk were the tested specimens. Previously, the slabs were impregnated with water at atmospheric pressure. The slabs were placed in a container on a spot, 2 cm over a film of solution so that the surfaces were not in direct contact with the solution. The acid solution was made with 50 ml of H_2SO_3 and 15 ml of H_2O in a 5 l recipient. The recipient was closed hermetically and a polluted atmosphere was created. The stones stayed under this environment, only, during 21 days.

Evaluation of changes

The response to the different tests was assessed by macroscopic and microscopic observation in addition to measurements of colour and roughness of the surface. Macroscopic photographs were taken daily to record the slabs evolution. A scanning electron microscope LEICA S430i was used to take detailed images of the surface and the subsurface at the end of the test.

Colour was measured and quantified with a Konika MINOLTA CM-3600d spectrometer using the illuminant D65, beam of diffuse light of 8-mm diameter, 2° viewing angle geometry, specular component included. Measurements were expressed following the CIE $L^* a^* b^*$ and CIE $L^* C^* h^*$ systems (EN ISO 105-J03 2009). ΔE^* was introduced as the total colour change, to compare the variations before and after the tests as follows:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (1)$$

Statistical analyses were carried out with the results in order to know the significance of the variations before and after the cycles.

Surface roughness was measured with a 3D-laser scanning technique. The main component of the 3D-laser digitizing system used in the presented study was a laser sensor (ESP3). The laser was attached to a coordinate measuring machine (CMM), which moved the scanner along 7 axes. The laser sensor projected a light strip 200-mm wide onto the surface of the object; this defined a “laser plane”. The scanners’ digital cameras benefited from a true (non-interpolated) resolution of over 1.000 points per stripe, providing optimum resolution for scanning freeform surfaces and features efficiently. The scanner had an accuracy of 16 μm . An electronic control unit connected the laser sensor, the machine controller for the CMM and a computer and processed the signal in real time. A computer program controlled the equipment and processed the generated data to be used for further calculations.

The collected data consisted of 3D non-ordered coordinates, which were stored as ASCII and later handled with SURFER and other free programming software. The measured points were treated to obtain a regular grid. The interpolation used method was the “krigging” due to the huge quantity of data. The selected spacing between the two closest points in the grid was 50 μm . The grid owns 681

x 681 profiles and a length of 34 x 34 mm. This was the maximum area that could be selected after studying individually each surface. The number of data points was around 465 000. Amplitude roughness parameters were calculated following the standard ISO-EN 4287:1999. The amplitude parameters took into account the vertical characteristics of the surface deviations in relation to an average line. In this study, the calculation of the following parameters was carried out with the points of the area grid and their absolute distance to an average plane:

Ra: Arithmetical mean deviation of the surface. It corresponds to the arithmetical mean of the absolute values of the surface deviations from the mean plane. It represents the average of the roughness for each surface.

Rp: Maximum profile peak height. It corresponds to the maximum value of the surface deviations from the mean plane.

Rv: Maximum profile valley depth. It is the absolute value of the minimum value of the surface deviations from the mean plane.

Rmax: Maximum height of the profile. This is the sum of the highest and the lowest points from the mean line.

Rz: ten-point height. It corresponds to the difference of height between the average of the five highest peaks and the five deepest valleys of the surface in relation with the mean plane. This parameter is more sensitive to occasional high peaks or deep valleys.

Sk: Skewness. It is the third central moment of profile amplitude probability density function, measured over the assessment length. It measures the symmetry of the profile about the mean line. This parameter is highly influenced by isolated (occasional) deep peaks or high valleys. A symmetrical height distribution has zero skewness. Surfaces with eroded peaks and deep valleys have negative skewness, meanwhile filled valleys and high peaks have positive skewness.

Ku: Kurtosis. It corresponds to the fourth central moment of profile amplitude probability density function, measured over the assessment length. It describes the sharpness of the probability density of the profile. If $Ku < 3$ the distribution curve is called platykurtic which means few high peaks and low valleys. However, if $Ku > 3$ the distribution curve is called leptokurtic with many high peaks and deep valleys.

Differences in petrography

The Lutetian Limestone is a detritic limestone mainly formed by accumulation of calcite grains and foraminifers of the miliolids family (Moreau, 2008). This stone has a rough aspect and a light yellowish colour with brownish spots corresponding to ferruginous oxides. Macroscopically, a numerous small pores can be observed (Noel, 1970) (Fig. 4a).

The Vernon chalk is a white stone that shows small black points of manganese oxyde with some flint nodules of small size, less than 10 cm in the layer used for building that can be much bigger in others stratigraphic levels of the Lutetian. The white colour comes from the little content in clay minerals. This stone has suffered a complex diagenetic history with dolomitization/dedolomitization process. Signals of this process are empty rhombohedra exhibited on the samples that correspond to precipitation of dolomite and latter dissolution (Fig. 4 b). This process is responsible of the hardness of this chalk at Vernon quarries. A complete study of this chalk can be found in Lasseur, 2007.

Microstructure of these two rocks is very different in spite they both have an unimodal pore distribution. Lutetian limestone presents a detritic structure with grains of ellipsoid shape and size around 100 μm of diameter (Fig. 4 a) than Vernon chalk is mainly a crystalline rock (Fig. 4 b). Pores in Lutetian samples are located mainly inside the micritic matrix surrounding grains or forming fossils. In Vernon stone, pores correspond mainly to casts of rhombohedral dolomite crystals but they have access ratios of around 0.5 μm . This different microstructure controls the pore size distribution. Pores in Lutetian limestone, excepting macropores undetectable by mercury porosimetry, are bigger (less than 20 μm) than pores in Vernon Chalk (less than 1 μm) (Fig. 5). On Lutetian limestone we can found two types of fossils, miliolites and nummulites, than in Vernon chalk we did not found any fossil.

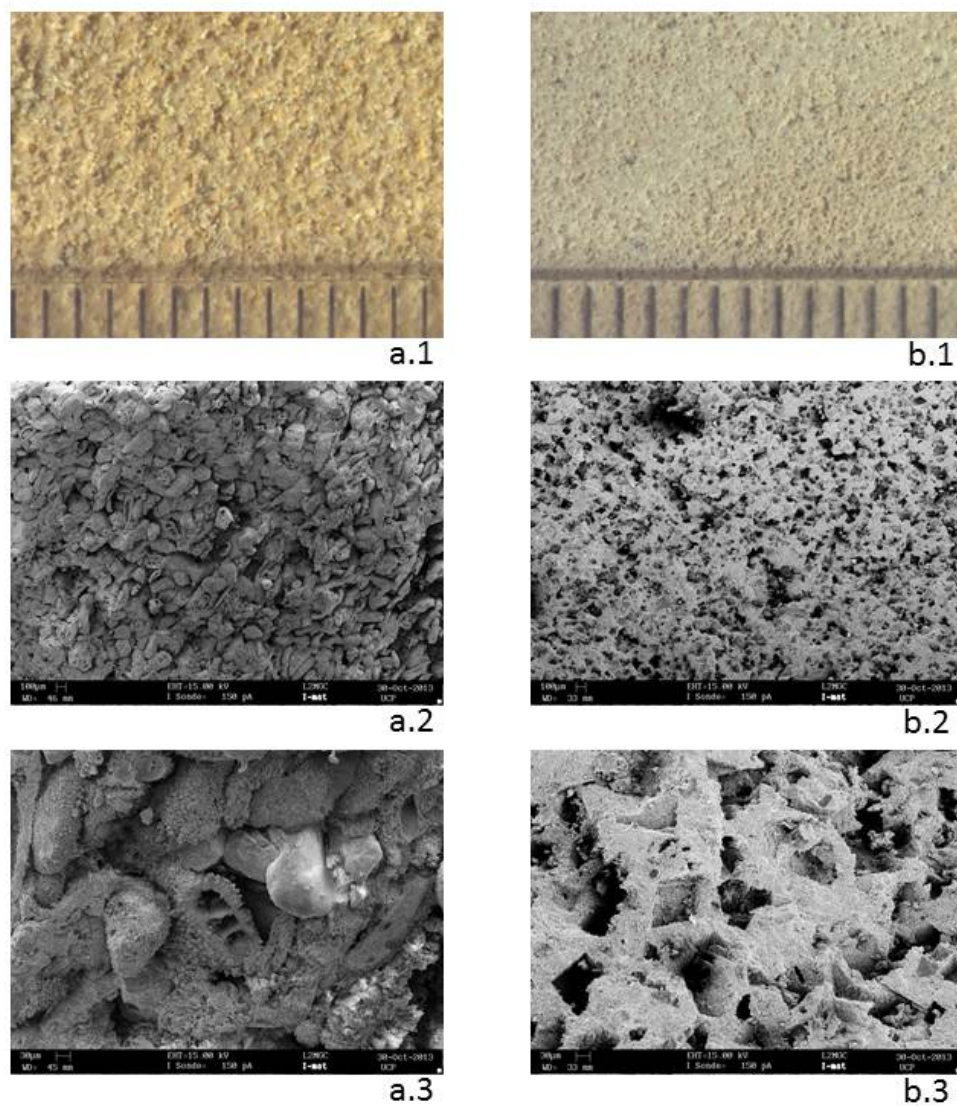


Figure 4: Magnifying glass (1) and microscopic (2 et 3 SEM) images of (a) Lutetian Limestone and (b) Vernon chalk.

Differences in physical properties

Table 1 shows the main values of physical properties of both stone types. Considering the total open porosity, the Lutetian limestone had the highest porosity (around 40 %) whilst the Vernon chalk had the lowest (around 25 %). The two limestones showed different frequency of pore access radii distribution (Fig. 5). In the Lutetian limestone, the size of the main family of pore access radii ranged between 1 and 20 μm with a modal peak at 16 μm meanwhile for the Vernon chalk, the measurements gave values between 0.1 and 1 μm with a peak at 0.6 μm . This prevalence of bigger pores in the Lutetian limestone than in the Vernon chalk was also reflected in their hydric and dynamic behaviour (Denecker et al., 2013).

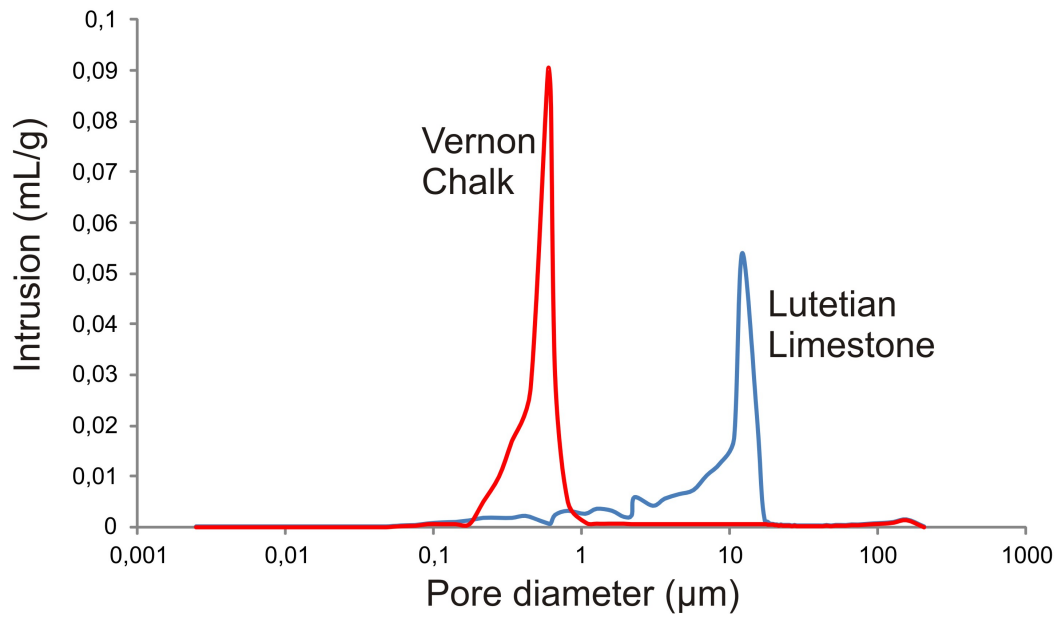


Figure 5: Pore access distribution obtained by mercury injection porosimetry of Lutetian Limestone and Vernon Chalk.

As observed in figure 6, after three weeks, the free water absorption capacity was higher for the Lutetian limestone (18 %) than the Vernon stone (6.6 %). However, by this time none of the stones had reached the stabilisation and they continued gaining weight. The Lutetian absorbed more than 70 % of the total water content during the first 4 minutes (15 %), while Vernon needed about 2 hours to reach a linear and slow water uptake and only in 45 % saturation. After these 4 minutes and 2 hours respectively, the weight gain trend was the same for both stones as it could be observed by the parallelism between line graphs in Fig. 6. After three weeks, the Lutetian reached 85 % saturation while the Vernon only 60 %. If compared with mercury porosimetry graphs, this fast absorption in the Lutetian seemed to be justified since the majority of pores ranged between 1 - 20 μm approximately. Pore radii access in Vernon was placed around 0.6 μm and consequently the water absorption was slower than in the Lutetian. After 2 hours both curves were linear and parallel that means that smaller pores with similar size in both stones were being filled. Regarding desorption, Lutetian evaporated 25

% of its water content after 1 day and 40 % after 2 days while for the same time Vernon lost about 35 % and 60 % of water respectively. After one week both stones were saturated less than 1 %.

The Lutetian limestone had the highest capillarity coefficient compared to Vernon chalk, respectively around $1200 \text{ g.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$ and $40 \text{ g.m}^{-2}.\text{s}^{-1/2}$. The Lutetian limestone reached the stabilisation after 15 minutes of capillary uptake while the Vernon needed more than 8 hours. Specimens were prisms of 5 cm area and 15 cm height. Water penetration reached 15 cm in the Lutetian stone after 15 min while in Vernon chalk the maximum height reached after 8 hours was around 2 cm.

There was an inverse relationship between the p-wave propagation velocities and the samples porosity. The high porosity of the Lutetian limestone is associated with a low p-wave velocity (2300 m.s^{-1}) whereas low porosity of the Vernon chalk was linked with a high P-wave velocity (4125 m.s^{-1}). P-wave velocity of calcite was around 6300 m.s^{-1} (Carmichael, 1989), and the correlation between porosity and the decrease in p-waves velocity was almost linear. Lutetian p-waves velocity was slightly lower than the expected one in the linear correlation because of impurities in the composition and the big pore size that may interfere negatively in the wave propagation.

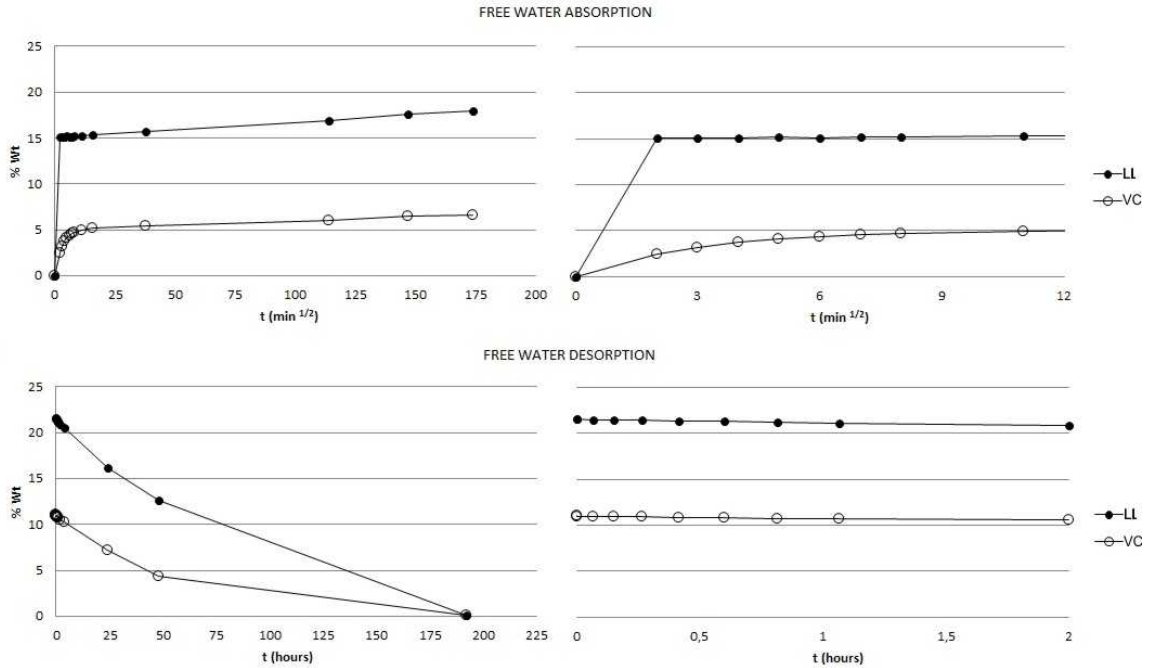


Figure 6: Water absorption and desorption curves of the two limestones (Wt : water absorption in percentage in relation to time).

Differences in durability

Table 2 shows the absolute colour parameters of the sound stones and the absolute variation in colour parameters after each test. The statistical significance of change was obtained by Mann Whitney U test and was also detailed in the table. Both stones showed high lightness with values above 75, a slight

Table 1. *Physical properties of Lutetian limestone and Vernon chalk.*

	Porosity (%)	Water saturation (%)	Capillarity coefficient (g.m ⁻²)	Mean pore radius (μm)	p-wave velocity (m s ⁻¹)
Lutetien	40 ± 3	18.0 ± 0.5	1215 ± 120	16	2320 ± 100
Vernon	24 ± 3	6.6 ± 1.0	40 ± 10	0.6	4380 ± 130

trend to red with values of a^* between 1 and 4. The main difference lied in yellow parameter, with b^* values about 20 in the Lutetian and about 8 in the Vernon. Table 3 shows the roughness parameters of the sound stones and their variation after the test expressed in percentage. In this article, the authors considered a variation between 25-50 % as slight and higher than 50 % as relevant. If compared the two sound stones, the Lutetian limestone showed higher values of roughness parameters than the Vernon chalk, due mainly to grain size, porosity and cementation. Average roughness was 40 μm in the Lutetian and 32 μm in the Vernon that implied 25 % difference. In both stones, R_p was lower than R_v due to the sawed finish. The difference in all the parameters was related to the maximum roughness (R_p , R_v , R_z , R_{max}) that was around 65-70 % higher in the Lutetian than in the Vernon. Both sound stones presented a leptokurtic distribution, with K_u values higher than 3. This distribution had a lower, wider peak around the mean and thinner tails, which means that the extreme values of peaks and valleys were more important than the average deviations. Skewness was also negative and similar in both sound stones, which gives more importance to the valleys than to the peaks.

Table 2. *Variation in colour parameters*

		L*	a*	b*	C*	h*	ΔE*
Lutetien							
NaSO ₄	Pre	75.19	3.04	20.46	20.69	81.63	13.17
	Post (%)	8.14*	-1.35*	-10.27*	-10.36*	-1.04	
NaCl	Pre	74.52	3.30	20.84	21.10	81	0.80
	Post (%)	-0.51	-0.02	-0.62	-0.61	-0.18	
SO ₂	Pre	74.28	3.44	21.19	21.47	80.76	0.92
	Post (%)	-0.35	0.14	0.84	0.84	0.00	
Vernon							
NaSO ₄	Pre	76.35	1.60	8.30	8.45	79.19	6.52
	Post (%)	5.72*	-0.66*	-3.06*	-3.13*	0.49	
NaCl	Pre	77.03	1.42	8.33	8.46	80.11	2.93
	Post(%)	-2.66*	0.29*	1.19	1.22	-0.35	
SO ₂	Pre	75.86	1.64	8.44	8.60	79.00	4.07
	Post (%)	-3.56*	0.13	1.97	1.96	1.44*	

Colour parameters of sound stones and their variation in absolute values (: when statistically significant).*

Table 3. *Variation in roughness parameters*

	Ra (μm)	Rq (μm)	Rp (μm)	Rv (μm)	R10 (μm)	Rmax (μm)	Ku	Sk
Lutetian								
Sound	0.041	0.052	0.156	-0.342	0.246	0.499	4.011	-0.720
Na₂SO₄ (%)	74	72	117	25	54	54	-13	0
NaCl (%)	28	29	29	17	22	21	-8	-48
SO₂ (%)	80	75	79	21	40	39	-30	-91
Vernon								
Sound	0.032	0.040	0.092	-0.209	0.148	0.300	3.717	-0.844
Na₂SO₄ (%)	18	20	94	13	36	38	3	-7
NaCl (%)	67	61	93	-10	22	22	-41	-90
SO₂ (%)	38	37	64	33	43	42	-6	-15

Roughness parameters (%) of the sound stone and their variations after the salt weathering tests.

Values higher than 50% were considered as “significant” and between 25-50% as “slightly significant”.

Na₂SO₄ crystallization test

Colour

After the test, both stones exhibited the same trend in their aspect change. There was an increase of lightness clearly visible on the samples (Fig 7), and a decrease in a* and b* so consequently in C* that could be translated as a lost in the colour intensity. That was due to the fact that even cleaning the slabs with a soft brush, the salt remained on the surface, giving to the stone a whitish aspect. ΔE* of Lutetian stone was 13.2 and in Vernon 6.5. In both cases the total colour variation was widely higher than 3, the limit of visible change, and this change was corroborated by the visual appearance.

Roughness

In general, the Lutetian limestone exhibited higher variation than the Vernon chalk. Ra increased around 75 % in the Lutetian meanwhile in the Vernon only 20 % that can be considered as negligible. In both, maximum peaks doubled their initial height, while valleys remained almost unchangeable or slightly deeper. The variation in the peak valley distribution, defined by kurtosis and skewness had not significative variation or very slight.

Macroscopic and microscopic observations

At macroscopic scale, on both stones, efflorescences were remarkable, starting from the top of the slab and growing in all directions. Macroscopic observation after the test reveals a whitening of both stones, without visible mechanical damage. Even after soft brushing, salt remained at the surface more homogeneously on the Lutetian than on the Vernon. In this last one, when salts were removed, a thin crust remained in contact with the stone but was easy to detach without damaging the stone to the naked eye. In both stones, no other mechanical changes were noticeable by human eye. Only one slab of Vernon chalk was seriously damaged, but this could not be taken as representative. At microscopic

scale, we could observe that on the Lutetian limestone, thenardite formed a quite uniform layer of small crystals ($< 5 \mu\text{m}$) that covered the grain walls. On the external surface, this layer of small crystals coated completely the sample surface and sealed the pores (Fig. 8a). On the Vernon chalk, the surface and the subsurface was partially coated with large crystals of thenardite ($> 50 \mu\text{m}$). It appeared like irregular shape crystals, like a “glaze”, that filled the initial square porosity (Fig. 4b2).

NaCl crystallization test

Colour

At the end of this test, no significant variation in Lutetian stone could be observed. ΔE^* was 0.8 which means a non-visible change. Vernon stone exhibited a slight but significant decrease of lightness and increase of a^* . The variation of parameters hue and chroma was not significant, which means that the colour tone and intensity remained almost intact. ΔE was close to 3, border line of visual perception of change.

Roughness

The Lutetian stone experimented generally an increase of all parameters. The Vernon increased in average roughness and number of peaks. Kurtosis of Lutetian were similar to kurtosis of the sound stone. Vernon suffered a decrease of almost 50 %, the distribution became platykurtic, which means disappearance of high peaks and deep valleys to reach an uniform distribution of peaks and valleys. Sk increased in the Lutetian, which defined a diminution of valley depths. This was due to the fact that NaCl crystallized in the valleys and it was difficult to remove it just by soft brushing. On the Vernon, Sk reached values close to zero, that was the distribution of peaks and valleys around the mean plane was equilibrated. Maximal roughness parameters (R_z and R_{max}) increased in both stones about 20 %, according to a similar variation of R_p and R_v in the Lutetian, and a strong increase in R_p in the Vernon, with a redistribution of the mean plane.

Macroscopic and microscopic observations

Macroscopically thin crusts were formed around the slabs. As in the other test, these crusts were easy to remove in most of the slab without damage of the stones. Those places where salt crust seemed difficult to remove remained untouched. Colour measurements were done only in areas without salt, as well as roughness measurements were done in a slab where salt was easily and completely removed. Neither strong change colour nor mechanical damage was observed but a homogeneous glossy layer covered the whole surface which presumably is produced by small salt crystals. Microscopically, on the Lutetian limestone, halite crystals were larger than thenardite crystals. These crystals grew up inside the pores, being easy to identify under a magnifying glass. On the external surface of the weathered samples, sodium chloride crystallised uniformly giving a “sugar” gloss aspect to the samples. On the Vernon chalk, like after Na_2SO_4 tests, the surface was partially coated by crystals of NaCl. In contrast to the Lutetian, while thenardite crystals were large and thick, halite crystals were smaller (around $10 \mu\text{m}$) and thinner on the Vernon chalk (Fig. 8b). Few millimetres under the surface, halite crystals were rare.

Strong acid atmosphere (SO₂)

Colour

The parameter variations were not significant and the variation of total colour ΔE^* was less than 1. Contrarily, Vernon showed a decrease of lightness and a noticeable increase of hue, that is a change in tone to yellow, typical of the sulfur exposure (Grossi et al. 2007, Vazquez and Alonso, 2010). These variations produced a total colour change of 4 units, over the visible limit.

Roughness

Average roughness and maximum peaks increased in the Lutetian. Valleys and maximum parameters also increased but slightly. Ku decreased below 3, which means the transition to a platykurtic distribution, with a homogeneous distribution of discontinuities around the mean plane. Sk arised almost zero values, which means that the peak and valleys distribution became similar. Vernon chalk experimented a slight increase in all the roughness parameters, more important in maximum peak. In this case Ku and Sk changes were not significant that can be explained as the roughness increases but the height distribution remains constant.

Macroscopic and microscopic observations

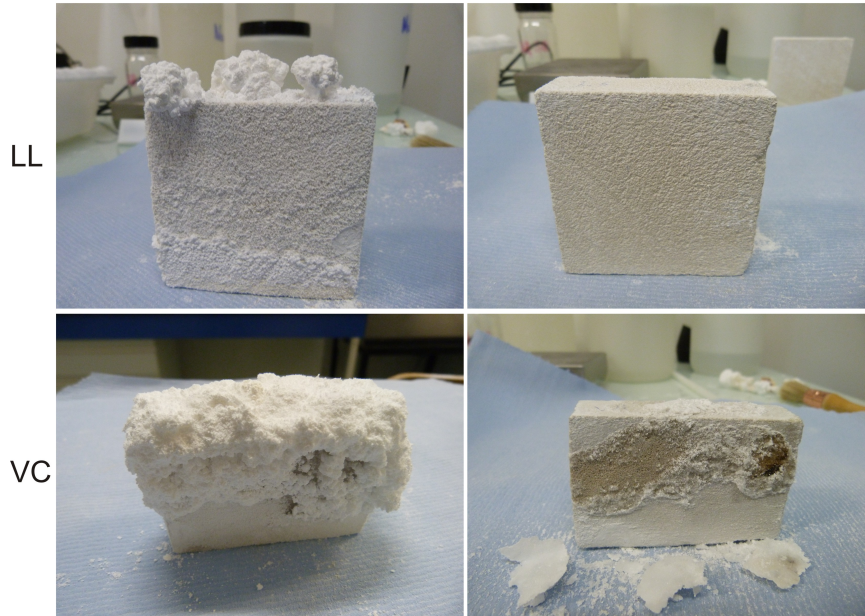
Macroscopically, Lutetian stone exhibited hardly any change even white spots were observed on Vernon chalk. Microscopically, on the external surface of the Lutetian, circular particles of about 100 μm of diameter were shown. Looking closer into the pores particles of different shapes (radial, flower shape) could be observed, all of size between 20 and 50 μm . The same figures of flower shape crystals were observed on the Vernon chalk. These flat crystals were combined with 100 μm prismatic shape crystals and 25 μm diameter ball crystals (Fig. 8c).

Discussion and conclusion

Although in general chalk is supposed to be less resistant than limestones, some constructions of the Vexin region in France showed Vernon chalk in the basis and Lutetian limestone from one metre height. Their petrography, physical properties, especially hydric properties, and durability were assessed in order to understand this choice.

Soft durability tests were carried out in order to study the behaviour of both stones to salt crystallization and strong acid atmosphere exposure. Capillary salt solution rise was carried out in order to obtain more realistic results. In both test, efflorescences appears first on the Lutetian than on the Vernon. That is in conformity with their hydric properties and the higher capillary coefficient showed by the Lutetian. Colour and roughness variations were assessed and main variations took place after sodium sulfate crystallization and SO₂ exposure. In sodium sulfate crystallization both stones got a whitish colour because of thenardite that remained on the surface and within the pores. Even after soft brushing, the Lutetian limestone showed higher quantity of salt, revealed not only by colour measurements and visual appearance, also by an increase of average and maximal roughness parameters. This salt coating leaded to an increase of roughness with the apparition of more peaks and valleys on the

EFFLORESCENCES AFTER SOFT BRUSHING
 Na_2SO_4



NaCl

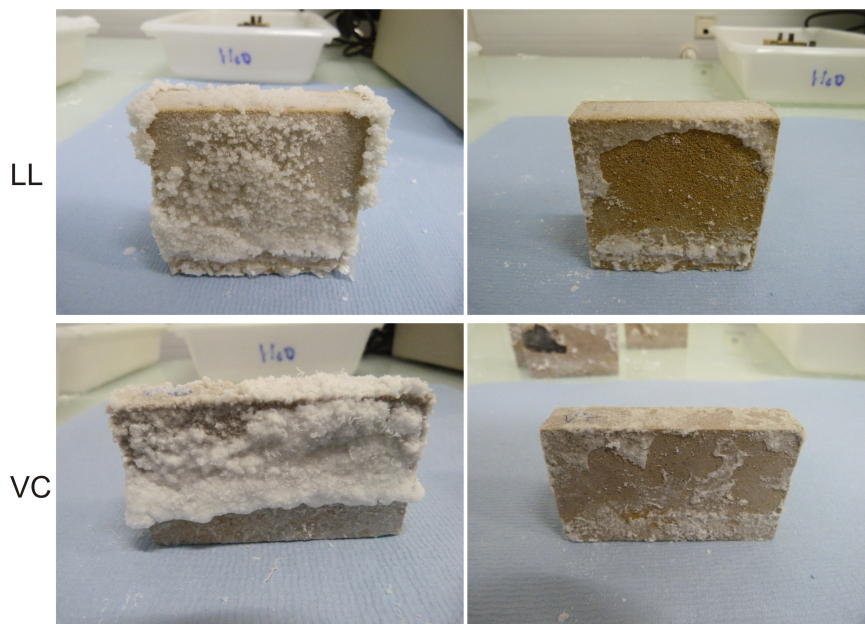


Figure 7: Visual appearance of slabs of the two limestones after the salt weathering tests, and after the initial soft brushing. Some crusts can be observed. They were only removed when none effort was necessary to be applied.

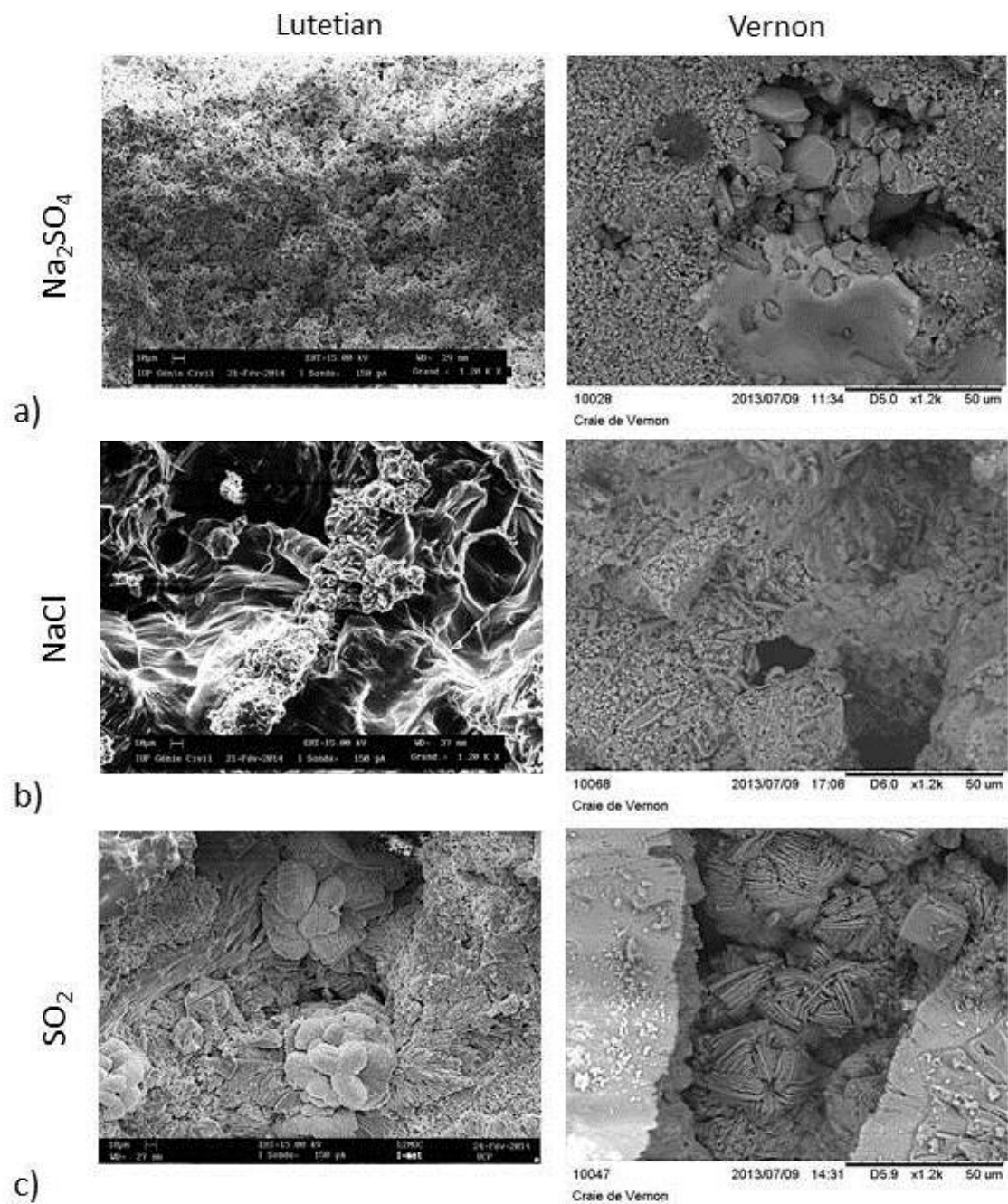


Figure 8: SEM images of the surface of both stones after (a) Na_2SO_4 , (b) NaCl and (c) SO_2 tests.

surface, and consequently higher average roughness. In the Vernon chalk, roughness variation was more evident by an increase in peak height and less in average parameters. Sodium chloride crystallization formed a thin crust. After soft brushing, and measuring only the parts where this crust was retired

without effort, only slight changes in colour and roughness were observed in Vernon chalk. However, this salt created a thin and transparent coating which gives the stone surface a glossy finish. After SO₂ exposition, Lutetian limestone looked the same way that the sound stone meanwhile Vernon chalk exhibited white spots on the surface. The typical decay produced by SO₂ exposure was yellowing, not identifiable in Lutetian limestone due to its original yellow-brownish colour. However, Vernon increased in hue after exposure that means exactly the expected yellowing. Roughness varied in both stones, showing greater changes in Lutetian limestone.

The most significant differences between these two limestones concern their pore space and water kinetics. Lutetian limestones showed almost the double porosity that Vernon chalk, and also 30 times bigger pores. Due to that, water absorption is extremely fast in Lutetian as proved by free water absorption and capillary tests. In this way vernon chalk can better isolate walls from water coming from the soil and avoid a massive salt crystallization. We can suppose that this is the reason of the special distribution of the two stones in monuments.

Acknowledgements

Authors would like to thank the Rocamat Society and the “Terh Monuments Historiques” for providing the samples used in this study, and Jean Badoux of the “Cercle d’Etudes Vernonnais” for his help in the bibliographic research about the Vernon chalk.

References

- M. Angeli, R. Hébert, B. Menéndez, C. David, and J.-P. Bigas. Influence of temperature and salt concentration on the salt weathering of a sedimentary stone with sodium sulphate. *Engineering Geology*, 115(3):193–199, 2010.
- A. Arnold. Behavior of some soluble salts in stone deterioration. In *Deuxieme colloque international sur la deterioration des pierres en oeuvre. Second international symposium on the deterioration of building stones. Actes. Proceedings*, pages 27–36. Universite technique nationale, 1977.
- A. Blanc. La pierre de vernon (eure) et son utilisation dans les monuments. *Actes du... Congrès national des sociétés savantes: Section d’histoire des sciences et des techniques*, page 237, 1990.
- R. S. Carmichael. *Practical handbook of physical properties of rocks and minerals*. CRC press, 1989.
- M. F. C. Denecker and M. B. a. T.-S. C. Vázquez, P. and. Utilisation combinée du calcaire lutetien et de la pierre de vernon dans le patrimoine architectural: comparaison de leurs propriétés physiques et de leur durabilité. XIV Congres français de sedimentologie, Paris, 2013.
- J. Dewanckele, T. De Kock, M. Boone, V. Cnudde, L. Brabant, M. Boone, G. Fronteau, L. Van Hoorebeke, and P. Jacobs. 4d imaging and quantification of pore structure modifications inside natural building stones by means of high resolution x-ray ct. *Science of the total environment*, 416:436–448, 2012.

- J. Dewanckele, M. Boone, T. De Kock, W. De Boever, L. Brabant, M. Boone, G. Fronteau, J. Dils, L. Van Hoorebeke, P. Jacobs, et al. Holistic approach of pre-existing flaws on the decay of two limestones. *Science of the Total Environment*, 447:403–414, 2013.
- EN-13755. Natural stone test methods – determination of water absorption at atmospheric pressure. 2008-04, 2008.
- EN-13919. Natural stone test methods. determination of resistance to ageing by SO₂ action in the presence of humidity. 2002.
- EN-1925. Natural stone test methods. determination of water absorption coefficient by capillarity. 1999-03, 1999.
- EN-1936. Natural stone test methods. determination of real density and apparent density and of total and open porosity. 2006-03, 2006.
- EN-ISO/105-J03. Textiles. tests for colour fastness calculation of colour differences. 2009.
- EN-ISO/4287. Geometrical product specifications (gps) - surface texture: Profile method - terms, definitions and surface texture parameters. 1999.
- R. J. Flatt. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated. *Journal of crystal growth*, 242(3):435–454, 2002.
- M. Gomez-Heras and R. Fort. Patterns of halite (nacl) crystallisation in building stone conditioned by laboratory heating regimes. *Environmental geology*, 52(2):259–267, 2007.
- C. M. Grossi, P. Brimblecombe, R. M. Esbert, and F. J. Alonso. Color changes in architectural limestones from pollution and cleaning. *Color Research & Application*, 32(4):320–331, 2007.
- J. P. Gély. Le lutétien: une période charnière de l’histoire du bassin parisien. *Safa information*, 284(9):6–24, 2009.
- E. Lasseur. *La Craie du Bassin de Paris (Cénomaniens-Campanien, Crétacé supérieur). Sédimentologie de faciès, stratigraphie séquentielle et géométrie 3D*. PhD thesis, Université Rennes 1, 2007.
- C. Moreau. *Vieillessement naturel en milieu urbain de pierres calcaires hydrofugées: évaluation de la durabilité des traitements et de leur impact sur le nettoyage*. PhD thesis, Reims, 2008.
- P. Noel. Les carrières françaises de pierre de taille. Soc. Française de Diffusion des techniques du bâtiment et des travaux publics, 1970.
- R. Perrier. Les roches calcaires de France. *MINES CARRIÈRES TECH*, pages 54–69, 1993.
- C. Rodriguez-Navarro and E. Doehne. Salt weathering: influence of evaporation rate, supersaturation and crystallization pattern. *Earth Surf. Process. Landforms*, 24:191–209, 1999.
- C. Rodriguez-Navarro, E. Doehne, and E. Sebastian. How does sodium sulfate crystallize? implications for the decay and testing of building materials. *Cement and concrete research*, 30(10):1527–1534, 2000.

- H. Takiyama, T. Otsuhata, and M. Matsuoka. Morphology of nacl crystals in drowning-out precipitation operation. *Chemical Engineering Research and Design*, 76(7):809–814, 1998.
- P. Vázquez, A. Luque, F. J. Alonso, and C. M. Grossi. Surface changes on crystalline stones due to salt crystallisation. *Environmental Earth Sciences*, 69(4):1237–1248, 2013.
- P. Vázquez and F. J. Alonso. SO₂ exposure effect in monumental granitic stones. IMA Budapest (Hungary), 2010.
- P. Vázquez, L. Carrizo, M. Fernández, and F. J. Alonso. Cambios en la superficie de rocas sedimentarias tras su exposición a HNO₃. XXVII Reunión Sociedad Española de Mineralogía (SEM), Madrid (Spain)., 2010.
- E. M. Winkler and P. C. Singer. Crystallization pressure of salts in stone and concrete. *Geological Society of America Bulletin*, 83(11):3509–3514, 1972.

Résumé

Les sulfates de sodium sont admis comme étant les sels les plus destructeurs pour les pierres naturelles et autres matériaux poreux. Les processus de cristallisation de ces sels demeurent encore mal comprises, plus particulièrement les relations entre l'heptahydrate (SS7, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et la mirabilite (SS10, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). L'heptahydrate métastable a longtemps été négligé dans les travaux scientifiques portant sur l'altération saline jusqu'à récemment, et son rôle dans l'altération des roches n'est toujours pas été établi à ce jour. Afin de mieux comprendre le rôle des différentes phases dans l'altération, il est important de pouvoir identifier quelle phase cristallise sous des conditions environnementales spécifiques. La cristallisation du sel se produit le plus souvent dans les matériaux poreux où les processus de cristallisation ne peuvent pas être observés directement in situ. Dans cette étude, nous utilisons le suivi de la température pour détecter et identifier la cristallisation des hydrates au cours de cycles de refroidissement/chauffage d'une solution de sulfate de sodium et de l'échantillon de calcaire saturé de cette même solution. En parallèle, d'autres approches expérimentales consistent à mesurer la réponse électrique et élastique des processus de cristallisation/dissolution se produisant dans le milieu poreux. Ces méthodes permettent de caractériser les différentes phases se produisant au cours du cycle de température et peuvent être utilisées dans d'autres études expérimentales au sujet d'essai de vieillissement accéléré, afin d'estimer le rôle des différents hydrates de sulfate de sodium impliqués dans l'altération des pierres par les sels.

Abstract

Sodium sulfates are well known to be the most damaging salts in building materials and rocks. The crystallization processes of sodium sulfates are not completely understood, and more specifically the transition between the heptahydrate ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) and the mirabilite (SS10, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). The metastable heptahydrate has long been neglected in scientific works on salt damage until recently, and its role in rock weathering has not been established so far. In order to better understand the role of the different phases in the damaging process, it is important to be able to identify which phase crystallizes under specific environmental conditions. Unfortunately, salt crystallization occurs very often within porous material and crystallization processes cannot be observed directly in situ. In this study, we use temperature monitoring to detect and identify the hydrates crystallization during cooling/heating cycles of a sodium sulfate solution and limestone sample saturated with this same solution. In parallel, other experimental approaches consist to measure the electrical and elastic response of the crystallization/dissolution processes occurring in the porous media. These methods allow to characterize the different phases occurring during temperature cycle and can be used in further experimental studies about ageing test in order to estimate the role of the different sodium sulfate hydrates involved in the salt weathering of rocks.